ABHANDLUNGEN

DER

KÖNIGLICHEN GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN

ZU GÖTTINGEN.

VIERZEHNTER BAND

VON DEN JAHREN 1868 UND 1869.

GÖTTINGEN,

IN DER DIETERICHSCHEN BUCHHANDLUNG.

1869.

Göttingen,
Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.
W. Fr. Kaestner.

V o r r e d e.

Dieser vierzehnte Band der Schriften der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen enthält die von den Mitgliedern in den Jahren 1868 und 1869 in den Sitzungen vorgetragenen oder vorgelegten Abhandlungen. Die der Societät mitgetheilten kleineren Arbeiten sind in den „Nachrichten von der K. Gesellschaft der Wissenschaften und der G.-A.-Universität" veröffentlicht worden.

Das jährlich unter den drei ältesten Mitgliedern der drei Classen wechselnde Directorium verwalteten wie bisher die Herren *Marx*, *Weber* und *Ewald*.

Von ihren ordentlichen Mitgliedern verlor die Societät in diesem Zeitraum durch den Tod:

Heinrich Ritter, gestorben am 3. Februar 1869 im 78. Lebensjahre. Seit 1840 Mitglied der historisch-philologischen Classe.

Wilhelm Havemann, gest. am 23. August 1869 im 69. Jahre. Seit 1841 Assessor, seit 1850 Mitglied der histor.-philol. Classe.

Von den Ehrenmitgliedern:

Herzog *de Luynes* in Paris, gest. im December 1867 im 65. Jahre.

Von den auswärtigen Mitgliedern und Correspondenten:

M. J. P. *Flourens* in Paris, gest. am 5. December 1867 im 73. Jahre. Mitglied d. physik. Cl.

D. *Brewster* in Edinburg, gest. am 10. Februar 1868 im 87. Jahre. Mitgl. d. mathem. Cl.

C. F. Th. *Krause* in Hannover, gest. am 8. Juni 1868 im 71. Jahre. Mitgl. d. phys. Cl.

A. F. *Möbius* in Leipzig, gest. am 28. September 1868 im 78. Jahre. Mitgl. d. mathem. Cl.

J. *van der Hoeven* in Leyden, gest. am 10. März 1868 im 67. Jahre. Corresp. d. phys. Cl.

Ch. F. *Schönbein* in Basel, gest. am 29. August 1868 im 69. Jahre. Corresp. d. phys. Cl.

J. *Plücker* in Bonn, gest. am 22. Mai 1868 im 67. Jahre. Corresp. d. math. Cl.

De *Medici Spada* in Rom, Corresp. d. phys. Cl. (Todestag unbekannt).

F. Ph. *von Martius* in München, gest. am 13. December 1868 im 74. Jahre. Mitgl. d. phys. Cl.

F. G. *Welcker* in Bonn, gest. am 17. December 1868 im 84. Jahre. Mitgl. d. histor.-philol. Cl.

C. L. *von Lützow* in Schwerin, gest. am 10. September 1868. Corresp. d. histor.-philol. Cl.

H. *von Meyer* in Frankfurt a. M., gest. am 2. April 1869 im 68. Jahre. Corresp. d. physik. Cl.

V. A. *Huber* in Wernigerode, gest. am 19. Juli 1869 im 69. Jahre. Corresp. d. hist.-philol. Cl.

O. *Jahn* in Bonn, gest. am 9. September 1869 im 56. Jahre. Mitgl. d. hist.-philol. Classe.

E. *von dem Knesebeck* in Wien, gest. am 30. September 1869. Corresp. d. hist.-philol. Cl.

F. A. *Römer* in Clausthal, gest. am 25. November 1869 im 61. Jahre. Corresp. d. phys. Cl.

A. J. *Erdmann* in Stockholm, gest. am 1. December 1869 im 55. Jahre. Corresp. d. phys. Cl.

Aus der Zahl der hiesigen Mitglieder schied Herr *Ernst Curtius* aus, einem Rufe nach Berlin folgend; aus der Zahl der Assessoren Hr. E. *Ehlers*, der eine Professur in Erlangen, und Hr. C. *Hattendorff*, der eine Lehrerstelle an der polytechnischen Schule in Aachen annahm.

Zu hiesigen ordentlichen Mitgliedern wurden erwählt und vom K. Universitäts-Curatorium bestätigt:
die Herren *Alfred Clebsch*, mathem. Classe, seither Corresp.
Friedrich Wieseler, histor.-philol. Cl.
Heinrich Brugsch, histor.-philol. Cl.
Georg Hanssen, histor.-philol. Cl.

Zum Ehrenmitglied: der Freiherr F. H. A. *von Wangenheim* auf Waake.

Zum Assessor wurde ernannt Hr. *August Fick*, histor.-philol. Cl.

Zu auswärtigen Mitgliedern wurden erwählt und vom K. Curatorium bestätigt:
die Herren Hermann *Helmholtz* in Heidelberg, phys. Cl.*)
August *de la Rive* in Genf, phys. Cl.
Friedrich Wilhelm *Argelander* in Bonn, math. Cl.*)
Carl *Neumann* in Leipzig, math. Cl.*)

George *Bancroft*, Gesandter d. Ver. St. in Berlin, hist.-phil. Cl.
Franz *Miklosich* in Wien, hist.-phil. Cl.
Henri *Sainte Claire Deville* in Paris, phys. Cl.*)
Ludolf *Stephani* in St. Petersburg, hist.-phil. Cl.,

die mit*) waren seither Correspondenten.

Zu Correspondenten wurden ernannt:

die Herren A. L. *Descloizeaux* in Paris, phys. Cl.
Asa Gray in Cambridge V. St., phys. Cl.
Jean Charles *Marignac* in Genf, phys. Cl.
Alex. Theodor *von Middendorff* auf Hellenorm, phys. Cl.
William *Sharpey* in London, phys. Cl.
Adolph *Wurtz* in Paris, phys. Cl.
William *Nassau Lees* in Calcutta, hist.-phil. Cl.
Theodor *Sickel* in Wien, hist.-phil. Cl.
William *Wright* in London, hist.-phil. Classe.
August *Kekulé* in Bonn, phys. Cl.
Robert *Mallet* in London, phys. Cl.
Siegfried *Aronhold* in Berlin, math. Cl.
Francesco *Brioschi* in Mailand, math. Cl.
E. B. *Christoffel* in Berlin, math. Cl.
Luigi *Cremona* in Mailand, math. Cl.
Wilh. Theod. Bernh. *Holtz* in Berlin, math. Cl.
Camille *Jordan* in Paris, math. Cl.
George *Salmon* in Dublin, math. Cl.
H. A. *Schwarz* in Zürich, math. Cl.
Theodor *Aufrecht* in Edinburg, hist.-phil.-Cl.
August *Koberstein* zu Schulpforta, hist.-phil. Cl.
Rudolf *Köpke* in Berlin, hist.-phil. Cl.

Die im Verlauf der Jahre 1868 und 1869 in den Sitzungen der K. Societät vorgetragenen oder vorgelegten Abhandlungen und kleineren Mittheilungen sind folgende:

1868.

Am 4. Januar. *Ewald*, über türkische Zeitungen. N. 25[1]).

Keferstein, über eine Zwitter-Nemertine von St. Malo. N. 27.

Derselbe, Beiträge zur Anatomie und Entwickelungsgeschichte einiger Seeplanarien von St. Malo. Bd. XIV.

Metzger, (durch Keferstein) über das Männchen und Weibchen der Gattung Lernaea vor dem Eintritt der sogen. rückschreitenden Metamorphose. N. 31.

Benfey, *Τρῑτωνιδ ᾿Αθάνα* Femininum zu dem zendischen Masculinum Thraêtâna âthryâna. N. 36.

Am 1. Februar. *Grisebach*, über die Gramineen Hochasiens. N. 61.

Hampe (durch Wicke), über Ammoniaksalze, Harnsäure etc. als stickstoffhaltige Nahrungs-Mittel der Pflanzen. N. 94.

v. Seebach, Mittheilung aus einer Abhandlung über den neuen Vulkanausbruch in Nicaragua.

Am 4. März. *Lindgren* (durch Henle), über den Bau der Vogelniere. N. 125.

v. Seebach, über die Entwickelung der Kreideformation im Ohmgebirge. N. 128.

Wöhler, über die Bildung des Silbersuperoxyds durch Ozon. Nr. 139.

Am 2. Mai. *Waitz*, des Jordanus von Osnabrück Buch vom deutschen Reich. N. 153 u. Bd. XIV.

Kowalevsky (durch Keferstein), über die Entwickelung der Coelenteraten. N. 154.

Kohlrausch, Bericht über die Resultate der magnetischen

---

1) N. bedeutet Nachrichten mit der Seitenzahl.

Beobachtungen im Observatorium zu Göttingen vom J. 1867. N. 159.

Fischer (durch Bödeker), über Dichlorphenol und Derivate. N. 171.

Enneper, über ein geometrisches Theorem. — Bemerkungen über den Durchschnitt zweier Flächen. N. 174 u. 181.

Wöhler, über das Verhalten einiger Metalle im elektrischen Strom. N. 169.

Am 13. Juni. *Helmholtz* (Ausw. Mitglied), über die Thatsachen, die der Geometrie zu Grunde liegen. N. 193.

Neumann (Corresp.), Resultate einer Untersuchung über die Principien der Elektrodynamik. N. 222.

Schönbein (Corresp.), über das Verhalten der Aldehyde zum gewöhnlichen Sauerstoff. — Neue Reagentien auf Blausäure und auf Wasserstoffsuperoxyd. N. 246.

Fittig, über einige neue, vom Mesitylén abgeleitete Verbindungen. N. 239.

Enneper, analytisch-geometrische Untersuchungen. N. 258.

Am 11. Juli. *Schönbein* (Corresp.), über das Guajak als Reagens auf Blausäure und lösliche Cyanüre. N. 279.

Schering, die Fundamental-Classen der zusammengesetzten arithmetischen Formen. Bd. XIV.

Wicke, über das Vorkommen des Phosphorits in Nassau. N. 286.

v. Seebach, über Estheria Albertii Voltz sp. N. 281.

Am 1. August. *Sartorius v. Waltershausen*, über die Krystallform des Plumesits. N. 347.

Curtius, Mittheilung über den von ihm vorgelegten Atlas von Athen. N. 319.

Keferstein, Beschreibung einiger neuen Batrachier aus Australien und Costarica. N. 326.

Schering, zur Lehre von den Kräften, deren Maas nicht

nur von der Lage, sondern auch von der Bewegung der auf einander wirkenden Körper abhängt. Bd. XV.

Fittig, Untersuchungen über das Trimethylbenzol. N. 333.

Kohlrausch, über die von der Influenz-Elektrisirmaschine gelieferte Elektricitätsmenge nach absolutem Maasse. N. 324.

Wöhler, über den Meteorsteinfall bei Pultusk am 31. Januar d. J.

Am 7. Novbr. *Dümmler*, Corresp., über die Sage von den sieben Ungarn. N. 365.

Wüstenfeld, über die Wohnsitze und Wanderungen der Arabischen Stämme. Bd. XIV u. N. 385.

Sauppe, über den Silberfund bei Hildesheim. N. 375.

Schering, Erweiterung des Gauss'schen Fundamental-Lehrsatzes für die Dreiecke auf stetig gekrümmten Flächen. N. 389.

Keferstein, zum Gedächtniss an Jan van der Hoeven. N. 392.

Kowalevsky (durch Keferstein), Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Tunicaten. N. 401.

Enneper, analytisch-geometrische Untersuchungen. N. 421.

Kohlrausch, Bestimmungen des galvan. Widerstandes der verdünnten Schwefelsäure. N. 415.

Am 5. Decbr. Feier des Stiftungstags der K. Soc. und Jahresbericht. N. 45.

Grisebach, über die Pflanzenregionen der Alpen in Vergleichung mit den nordischen Gebirgen.

Nöldeke, Corresp., über die Aussprache des Hebräischen bei den Samaritanern. N. 485.

Klinkerfues, über Anwendungen der Differentialgleichung $\frac{d^2y}{dt^2} = a^2 \frac{d^2y}{dx^2}$ auf Akustik und Optik bei Variation der Grenzbedingungen. N. 469.

Fittig, über die chemische Natur des Xylols im Steinkohlentheer.

1869.

Am 2. Januar.	*Listing*, Vorschlag zur ferneren Vervollkommnung des Mikroskops auf einem abgeänderten dioptrischen Weg. N. 1.
	Neumann, ausw. Mitglied, über eine Erweiterung desjenigen Satzes der Integral-Rechnung, welcher der Theorie der Partialbruchzerlegungen zu Grunde liegt. N. 9.
	Derselbe, über oscillirende Entladung einer Franklin'schen Tafel. N. 17.
	Merkel (durch Henle), über Stützzellen. N. 7.
	Klinkerfues, über die auf der K. Sternwarte ausgeführten und berechneten Fixstern-Beobachtungen. N. 13.
	Kohlrausch, über die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für zersetzbare Leiter. N. 14.
Am 6. Februar	*Waitz*, über das Jahr der Capitula de partibus Saxoniae. N. 27.
	Wicke, über Vegetationsversuche mit phosphorsaurem Ammoniak etc. N. 43.
	Fittig, über die Synthese der mit dem Naphtalin homologen Kohlenwasserstoffe. N. 59.
	Kohlrausch, Bericht über die Resultate der Beobachtungen im magnetischen Observatorium von J. 1868. N. 35.
	Enneper, Bemerkung über die Bewegung eines Punktes auf einer Fläche. N. 62.
Am 13. März.	*Waitz*, über das Alter der beiden ersten Titel der Lex Bajuvariorum. N. 119.
	Listing, Nachtrag, die neue Construction des Mikroskops betreffend. N. 108.
	Fittig, über die Synthese der Hydrozimmtsäure. Ueber die Oxymesitylensäure. N. 144.
	Klinkerfues, über den Boskovichschen Versuch. N. 117.
	Schulze u. *Märker* (durch Henneberg), über die sensibeln Stickstoff-Einnahmen und Ausgaben des volljährigen Schafes. N. 153.

Kohlrausch, Bestimmung der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volumen. N. 160.

Eggers (durch Kohlrausch), über den täglichen Gang der horizontalen Intensität des Erdmagnetismus in Göttingen. N. 162.

Am 1. Mai. *Sauppe*, über die vatikanische Handschrift der Bücher 78 und 79 des Cassius Dio. N. 183.

Listing, über die Dispersion des Glycerins. N. 203.

Fittig, über die Piperinsäure, über die Synthese der mit der Zimmtsäure homologen Säuren, über das Aethyl-Phenol. N. 167.

Enneper, über die developpabele Fläche gebildet aus den berührenden Ebenen längs einer Curve auf einer Fläche N. 207.

Quincke, Corresp., über die Entfernung, in welcher die Molekularkräfte der Capillarität noch wirksam sind. N. 217.

Am 5. Juni. *Clebsch*, über die binären Formen sechster Ordnung. Bd. XIV.

Buchenau (durch Grisebach), über die in Hochasien von den Herrn Schlagintweit gesammelten Butomaceen, Alismaceen, Juncaginaceen und Juncaceen. N. 238.

Metschnikoff (durch Keferstein), über die Metamorphose einiger Seethiere. N, 227.

Klein (durch Clebsch), über Linien-Complexe. N. 258.

Wöhler, über die beiden neuesten Meteorsteinfälle, am 1. Januar und 5. Mai.

Am 3. Juli. *Waitz*, Nachtrag zu dem Aufsatz über das Alter der beiden ersten Titel der Lex Bajuvariorum. N. 277.

Brugsch, die Sage von der geflügelten Sonnenscheibe. Bd. XIV.

Fittig, über das Ortho-Xylol, eine neue Modification des Dimethylbenzols. N. 293.

Metschnikoff (durch Keferstein), über Tornaria. N. 287.

Nöther, (durch Clebsch), über algebraische Functionen. N. 298.

Nordenskiöld (durch Wöhler), über den Meteorsteinfall am 1. Januar d. J. N. 306.

Am 7. August. *Meissner*, Untersuchungen über den elektrisirten Sauerstoff. Bd. XIV.

Waitz, über das Carmen de bello Saxonico. Bd. XV.

Ewald, Erklärung einer Palmyrischen Inschrift. N. 335.

Wieseler, über Narcsisus in neu entdeckten Kunstdarstellungen. N. 351.

Stern, über einen Satz von Gauss. N. 330.

Wöhler, über das Vorkommen des Laurits im Oregon-Platinerz. N. 328.

Quincke, Corresp., über Capillaritätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten. N. 383.

Krause, über die Arteria ranina; über Nerven-Endigungen. N. 404.

Am 6. Novbr. *Listing*, über eine neue Art stereoskopischer Wahrnehmungen. N. 431.

Benfey, Altbactrisch yaozhdâ = sskr. yau*d* oder yau*t*, beruhend auf einer Grundform *yavas-dhâ; und altbactrisch yaozhdaya = lateinisch *jousbe, joubere, jubere, beruhend auf einer Grundform *yavas-dhâ mit Affix aya. N. 456.

Enneper, über Loxodromen der Kegelflächen. N. 459.

Am 4. Decbr. Feier des Stiftungstags und Jahresbericht. N. 479.

Grisebach, über einige Vegetationsformen des tropischen Asiens.

Clebsch, über die Abbildung algebraischer Flächen. N. 486.

Wieseler, zum Andenken der Verdienste F. G. Welcker's und O. Jahn's um die classische Alterthumswissenschaft. Bd. XV.

Brioschi, Corresp., Des substitutions de la forme $\theta(r) \equiv \varepsilon \left(r^{n-2} + ar^{\frac{n-3}{2}}\right)$ pour un nombre n premier de lettres.

Die beiden Preisfragen, die für den November 1868 von der historisch-philologischen Classe, und die für den November 1869 von der physikalischen Classe gestellte, haben keine Bearbeiter gefunden.

Die K. Gesellschaft macht nun, indem sie die beiden obigen Aufgaben wiederholt, für die nächsten Jahre die folgenden Preisfragen bekannt:

Für den November 1870 von der mathematischen Classe:

Fourier, vir illustrissimus, operis, quod de resolutione aequationum scripsit, libro ultimo, non evulgato, de theoria inaequalitatum (analyse des inégalités) tractaturus erat. Societas regia optat, ut libri summa restituatur, adhibitis eis, quae ill. Fourier et in expositione synoptica operi praemissa et in memoriis Acad. Par. hac de re significavit.

„*Das letzte nicht erschienene Buch des Fourierschen Werkes über Gleichungen sollte die Theorie der Ungleichheiten (analyse des inégalités) enthalten. Die K. G. d. Wiss. wünscht die Wiederherstellung des wesentlichen Inhaltes dieses Buchs, nach den Andeutungen, welche Fourier in der dem Werke vorausgeschickten Inhaltsübersicht und in den Schriften der Pariser Akademie der Wissenschaften gegeben hat.*“

Für den November 1871 von der historisch-philologischen Classe:

Qui literas antiquas tractant, res Graecorum et Romanorum duobus disciplinarum singularum ordinibus seorsum explicare solent. Quae separatio quanquam necessaria est, tamen quanta eadem incommoda habeat, facile est ad intelligendum; quae enim communia sint in utriusque cultura populi, quominus perspiciamus, impedit, quae ab altero instituta sunt, cum quibus alterius vel inventis vel institutis necessaria quadam et perpetua causarum efficientia cohaereant, ne intelligamus, graviter obstat, denique quae in historia rerum coniuncta sunt, seiungit. Quare omnia ea, quibus res utriusque populi inter se cohaerent, accurate inquiri haud levis videtur momenti esse. Quod cum Graeciae et Ita-

liae incolas primitus inter se cognatos fuisse linguarum historiae scrutatores luculenter docuerint atque ex altera parte, quomodo cultura Graecorum et Romanorum initio Scipionum temporibus facto Caesarum aetate prorsus denique in unum coaluerit, accuratissime homines docti explicaverint, Societas regia literarum et gratum et fructuosum futurum esse existimat, quaenam vestigia rerum graecarum prioribus populi romani aetatibus appareant, studiose indagari et quibus potissimum temporibus inde a regum aetate singula huius efficientiae genera ostendantur, a quibus ea regionibus et urbibus (Cumis, Sicilia, Massalia, Athenis, Corintho) profecta sint, denique quae ita praesertim in sermone, artibus, literis, institutis publicis conformandis effecta sint, quantum quidem fieri potest, explicari. Quae quaestiones quanquam uno impetu absolvi non poterunt, tamen ad historiam veteris culturae rectius et plenius intelligendam multum videntur conferre posse. Societas igitur regia postulat, ut explicetur:

> quam vim res graecae in sermone, artibus, literis, institutis publicis Romanorum conformandis atque excolendis ante macedonicorum tempora bellorum habuerint.

„Die klassische Philologie ist gewohnt das griechische und das römische Alterthum in zwei gesonderten Reihen von Disciplinen zu behandeln. Diese Trennung ist nothwendig, aber sie hat auch ihre unverkennbaren Nachtheile; denn sie erschwert den Ueberblick über das Gemeinsame in der Kultur der Griechen und Römer, lässt die Kontinuität der Entwicklung nicht erkennen und zerreisst das geschichtlich Zusammengehörige. Es ist daher wichtig die Berührungspunkte und Wechselbeziehungen in der Entwicklung beider Völker ins Auge zu fassen. Nachdem nun sprachgeschichtliche Untersuchungen über die ursprüngliche Verwandtschaft derselben neues Licht verbreitet haben (die gräko-italische Epoche) und auf der andern Seite die Verschmelzung der griechischen und römischen Cultur, wie sie in der Zeit der Scipionen begonnen und unter den Cäsaren sich vollendet hat (hellenistische Epoche), mit Erfolg durchforscht und dargestellt worden ist, so scheint es der K. Ges. d. Wiss. eine anziehende und lohnende Aufgabe zu sein, den Spuren griechischer Einwirkung, welche sich in den früheren Perioden der römischen Geschichte zeigen, sorgfältig nachzugehn und, so weit es möglich ist, die verschiedenen Epochen dieser Einwirkung, von der Königszeit an, ihre verschiedenen Ausgangspunkte (Kumä, Sicilien, Massalia, Athen, Korinth), und die Ergebnisse derselben, namentlich auf dem Gebiete der Sprache, der Kunst, der Literatur, und des öffentlichen Rechts zu ermitteln. Wenn auch diese Untersuchung sich nicht sogleich zu einem Abschluss führen lässt, so verspricht sie doch sehr erhebliche Ausbeute für die Geschichte der alten Kultur. In diesem Sinne stellt die K. Ges. d. Wiss. die Aufgabe:

Darstellung der hellenischen Einflüsse, welche sich in der Sprache, der Kunst, der Literatur und dem öffentlichen Rechte der Römer vor der Zeit der makedonischen Kriege erkennen lassen".

Für den November 1872 von der physikalischen Classe:

R. S. postulat, ut viarum lacrymalium structura omnis, comparandis cum homine animalibus, illustretur, praecipue vero de iis exponatur apparatibus, qui absorbendis et promovendis lacrymis inservire dicuntur, de epithelio, de valvulis, de musculis et plexibus venosis ductui lacrymali vel innatis vel adjacentibus.

„Die K. Societät verlangt eine vergleichend-anatomische Beschreibung des Thränen leitenden Apparats, mit besonderer Berücksichtigung der Einrichtungen, welche bei der Aufsaugung und Förderung der Thränenflüssigkeit in Betracht kommen, des Epithelium, der Klappen, der Muskeln und Gefässgeflechte in den Wänden der Thränenwege und deren Umgebung."

Die Concurrenzschriften müssen vor Ablauf des Septembers der bestimmten Jahre an die K. Gesellschaft der Wissenschaften portofrei eingesandt sein, begleitet von einem versiegelten Zettel, welcher den Namen und Wohnort des Verfassers enthält, und mit dem Motto auf dem Titel der Schrift versehen ist.

Der für jede dieser Aufgaben ausgesetzte Preis beträgt funfzig Ducaten.

* * *

Die von dem Verwaltungsrath der Wedekindschen Preisstiftung für deutsche Geschichte gestellten Aufgaben für den dritten Verwaltungszeitraum, d. h. für die Zeit vom 14. März 1866 bis 14. März 1876, sind in Nr. 6 S. 141 der „Nachrichten" von 1868 und in Nr. 7 S. 99 von 1869 bekannt gemacht worden.

Göttingen im December 1869.

F. Wöhler.

Verzeichniss der Mitglieder

der

Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

Januar 1870.

Ehren - Mitglieder.

Peter Merian in Basel, seit 1862.
Carl Stüve in Osnabrück, seit 1866.
Adolph von Warnstedt in Göttingen, seit 1867.
Theodor Georg von Karajan in Wien, seit 1867.
Johann Jacob Baeyer in Berlin, seit 1867.
Freiherr F. H. A. von Wangenheim auf Waake, seit 1868.

Ordentliche Mitglieder.

Physikalische Classe.

C. F. H. Marx, seit 1833.
F. Wöhler, seit 1837. Beständiger Secretair seit 1860.
F. Gottl. Bartling, seit 1843.
A. Grisebach, seit 1851.
F. G. J. Henle, seit 1853.
W. Sartorius von Waltershausen, seit 1856.
G. Meissner, seit 1861.
W. Keferstein, seit 1866.

Mathematische Classe.

W. E. Weber, seit 1831.
G. C. J. Ulrich, seit 1845.
J. B. Listing, seit 1861.
M. Stern, seit 1862.
E. Schering, seit 1862. (Zuvor Assessor seit 1860).
A. Clebsch, seit 1868. (Zuvor Correspondent seit 1864).

Historisch-philologische Classe.

H. Ewald, seit 1833.
C. Hoeck, seit 1841.
G. Waitz, seit 1849.
H. F. Wüstenfeld, seit 1856. (Zuvor Assessor, seit 1841.)
H. Sauppe, seit 1857.
J. E. Wappäus, seit 1860. (Zuvor Assessor, seit 1851.)
Th. Benfey, seit 1864.
F. Wieseler, seit 1868.
H. Brugsch, seit 1869.
G. Hanssen, seit 1869.

Assessoren.

Physikalische Classe.

E. F. G. Herbst, seit 1835.
C. Boedeker, seit 1857.
W. Wicke, seit 1859.
R. Fittig, seit 1864.
C. von Seebach, seit 1864.
W. Krause, seit 1865.
W. Henneberg, seit 1867.

Mathematische Classe.

E. F. W. Klinkerfues, seit 1855.
A. Enneper, seit 1865.
F. Kohlrausch, seit 1867.

Historisch-philologische Classe.

A. Fick, seit 1869.

Auswärtige Mitglieder.

Physikalische Classe.

Sir James Clark in London, seit 1837.
Carl Ernst von Baer in St. Petersburg, seit 1851.
Jean Baptiste Dumas in Paris, seit 1851. (Zuvor Correspondent, seit 1849.)

Christian Gottfried Ehrenberg in Berlin, seit 1851.
Justus Freiherr von Liebig in München, seit 1851. (Zuvor Corresp., seit 1840.)
Ernst Heinrich Weber in Leipzig, seit 1851.
Wilhelm von Haidinger in Wien, seit 1853.
Carl Friedrich Naumann in Leipzig, seit 1853.
Robert Bunsen in Heidelberg, seit 1855.
Elie de Beaumont in Paris, seit 1855.
Gustav Rose in Berlin, seit 1856.
Gustav Magnus in Berlin, seit 1857.
Louis Agassiz in Boston, seit 1859.
Richard Owen in London, seit 1859.
Adolf Brongniart in Paris, seit 1860.
August Wilh. Hofmann in Berlin, seit 1860.
H. Milne Edwards in Paris, seit 1861.
Hermann Kopp in Heidelberg, seit 1863. (Zuvor Corresp., seit 1855.)
Carl Theodor von Siebold in München, seit 1864. (Zuvor Corresp., seit 1850.)
Michel Eugène Chevreul in Paris, seit 1865.
Joseph Dalton Hooker zu Kew bei London, seit 1865.
Theod. Ludw. Wilh. Bischoff in München, seit 1866. (Zuvor Corresp., seit 1853.)
Hermann Helmholtz in Heidelberg, seit 1868. (Zuvor Corresp., seit 1859.)
August de la Rive in Genf, seit 1868.
Henri Sainte Claire Deville in Paris, seit 1869. (Zuvor Corresp. seit 1856.)

Mathematische Classe.

Sir John Herschel in Collingwood, seit 1840. (Zuvor Corresp., seit 1815.)
U. J. Leverrier in Paris, seit 1846.
P. A. Hansen in Gotha, seit 1849.
George Biddel Airy in Greenwich, seit 1851.
Charles Wheatstone in London, seit 1854.
Joseph Liouville in Paris, seit 1856.
E. Kummer in Berlin, seit 1856. (Zuvor Corresp., seit 1851.)
F. E. Neumann in Königsberg, seit 1856.
Henri Victor Regnault in Paris, seit 1859.
William Hallows Miller in Cambridge, seit 1859.
Edward Sabine in London, seit 1862. (Zuvor Corresp., seit 1823.)
C. A. von Steinheil in München, seit 1862. (Zuvor Corresp., seit 1837.)
Christoph Hansteen in Christiania, seit 1862. (Zuvor Corresp., seit 1840.)

Richard Dedekind in Braunschweig, seit 1862. (Zuvor Corresp., seit 1859.)
Aug. Robert Kirchhoff in Heidelberg, seit 1862.
Heinrich Wilhelm Dove in Berlin, seit 1864. (Zuvor Corresp., seit 1849.)
Johann Christian Poggendorff in Berlin, seit 1864. (Zuvor Corresp., seit 1854.)
William Thomson in Glasgow, seit 1864. (Zuvor Corresp., seit 1859.)
Ferdinand Reich in Freiberg, seit 1864.
Heinrich Buff in Giessen, seit 1865. (Zuvor Corresp., seit 1842.)
Carl Weierstrass in Berlin, seit 1865. (Zuvor Corresp., seit 1856.)
Enrico Betti in Pisa, seit 1865.
Leopold Kronecker in Berlin, seit 1867. (Zuvor Corresp., seit 1861.)
Friedr. Wilh. August Argelander in Bonn, seit 1868. (Zuvor Corresp., seit 1864.)
Carl Neumann in Leipzig, seit 1868. (Zuvor Corresp., seit 1864.)

Historisch-philologische Classe.

Im. Bekker in Berlin, seit 1835.
G. H. Pertz in Berlin, seit 1837.
François Guizot in Paris, seit 1841.
Leopold Ranke in Berlin, seit 1851.
Justus Olshausen in Berlin, seit 1853.
Christian Lassen in Bonn, seit 1860. (Zuvor Corresp., seit 1850.)
Georg Friedr. Schömann in Greifswald, seit 1860. (Zuvor Corresp., seit 1850)
Gottfried Bernhardy in Halle, seit 1860. (Zuvor Corresp., seit 1854.)
Friedrich Ritschl in Leipzig, seit 1860. (Zuvor Corresp., seit 1854.)
August Meineke in Berlin, seit 1860.
Georg Gottfried Gervinus in Heidelberg, seit 1862.
Adolph Trendelenburg in Berlin, seit 1861.
Georg Ludwig von Maurer in München, seit 1863. (Zuvor Corresp., seit 1835.)
Samuel Birch in London, seit 1864.
Friedrich Diez in Bonn, seit 1864.
Christoph Friedrich von Stälin in Stuttgart, seit 1866. (Zuvor Corresp., seit 1857.)
Theodor Mommsen in Berlin, seit 1867. (Zuvor Corresp., seit 1857.)
Richard Lepsius in Berlin, seit 1867. (Zuvor Corresp., seit 1860.)
Ernst Curtius in Berlin, seit 1868. (Zuvor hies. ord. Mitglied, seit 1856.)
George Bancroft in Berlin, seit 1868.
Franz Miklosich in Wien, seit 1868.
Ludolf Stephani in St. Petersburg, seit 1869.

Alexander Ecker in Freiburg, seit 1863.
Joh. Friedr. August Breithaupt in Freiberg, seit 1864.
Bernhard von Cotta in Freiberg, seit 1864.
Alvaro Reynoso in Havanna, seit 1865.
Ferdinand Müller in Melbourne, seit 1867.
Anton Geuther in Jena, seit 1867.
A. L. Descloizeaux in Paris, seit 1868.
Asa Gray in Cambridge, V. St., seit 1868.
Jean Charles Marignac in Genf, seit 1868.
Alex. Theodor von Middendorff auf Hellenorm bei Dorpat, seit 1868.
Adolph Wurtz in Paris, seit 1868.
William Sharpey in London, seit 1868.
August Kekulé in Bonn, seit 1869.
Robert Mallet in London, seit 1869.

Mathematische Classe.

A. Quetelet in Brüssel, seit 1837.
Humphrey Lloyd in Dublin, seit 1843.
C. A. F. Peters in Altona, seit 1851.
John Couch Adams in Cambridge, seit 1851.
Thomas Clausen in Dorpat, seit 1854.
Ludwig Seidel in München, seit 1854.
Georg Rosenhain in Königsberg, seit 1856.
Otto Hesse in München, seit 1856.
Peter Riess in Berlin, seit 1856.
John Tyndall in London, seit 1859.
Charles Hermite in Paris, seit 1861.
Julius Schmidt in Athen, seit 1862.
Carl Wilhelm Borchardt in Berlin, seit 1864.
Arthur Cayley in Cambridge, seit 1864.
Andreas von Ettingshausen in Wien, seit 1864.
Wilhelm Gottlieb Hankel in Leipzig, seit 1864.
Moritz Hermann von Jacobi in Petersburg, seit 1864.
Philipp Gustav Jolly in München, seit 1864.
Carl Hermann Knoblauch in Halle, seit 1864.
Georg Gabriel Stokes in Cambridge, seit 1864.
James Joseph Sylvester in Woolwich, seit 1864.

Heinrich Eduard Heine in Halle, seit 1865.
Rudolph Jul. Emanuel Clausius in Bonn, seit 1866.
Erik Edlund in Stockholm, seit 1866.
Georg Quincke in Berlin, seit 1866.
Charles Briot in Paris, seit 1867.
Benj. Apthorp Gould in Cambridge, V. S., seit 1867.
Rudolph Lipschitz in Bonn, seit 1867.
Benjamin Peirce in Cambridge, V. St., seit 1867.
F. Magnus Schwerd in Speyer, seit 1867.
Siegfried Aronhold in Berlin, seit 1869.
Francesco Brioschi in Mailand, seit 1869.
E. B. Christoffel in Berlin, seit 1869.
Luigi Cremona in Mailand, seit 1869.
Wilh. Theod. Bernhard Holtz in Berlin, seit 1869.
Camille Jordan in Paris, seit 1869.
George Salmon in Dublin, seit 1869.
H. A. Schwarz in Zürich, seit 1869.

Historisch-philologische Classe.

F. E. G. Roulez in Gent, seit 1841.
Rudolph Roth in Tübingen, seit 1853.
Adolph Friedr. Heinr. Schaumann in Hannover, seit 1853.
August Dillmann in Berlin, seit 1857.
J. G. Droysen in Berlin, seit 1857.
Moritz Haupt in Berlin, seit 1857.
Wilh. Henzen in Rom, seit 1857.
Carl Hegel in Erlangen, seit 1857.
G. C. F. Lisch in Schwerin, seis 1857.
A. B. Rangabé in Athen, seit 1857.
B. von Dorn in St. Petersburg, seit 1859.
L. P. Gachard in Brüssel, seit 1859.
Johann Gildemeister in Bonn, seit 1859.
Franz Palacky in Prag, seit 1859.
Theodor Bergk in Bonn, seit 1860.
Carl Bötticher in Berlin, seit 1860.
Georg Curtius in Leipzig, seit 1860.
K. Lehrs in Königsberg, seit 1860.

Giovanni Battista de Rossi in Rom, seit 1860.
Leonhard Spengel in München, seit 1860.
Heinrich Ludolf Ahrens in Hannover, seit 1861.
Carl Ludwig Grotefend in Hannover, seit 1861.
Max Müller in Oxford, seit 1861.
Arnold Schäfer in Bonn, seit 1861.
Friedr. Ferdin. Carlson in Stockholm, seit 1863.
Wilhelm Giesebrecht in München, seit 1863.
Martin Haug in München, seit 1863.
Ludwig Lange in Giessen, seit 1863.
Heinrich von Sybel in Bonn, seit 1863.
Theodor Nöldeke in Kiel, seit 1864. (Zuvor Assessor, seit 1860.)
Hermann Bonitz in Berlin, seit 1865.
Jacob Burckhardt in Basel, seit 1865.
Adolph Kirchhoff in Berlin, seit 1865.
Leo Meyer in Dorpat, seit 1865. (Zuvor Assessor, seit 1861.
Matthias de Vries in Leiden, seit 1865.
Wilhelm Wattenbach in Heidelberg, seit 1865.
Jean de Witte in Paris, seit 1865.
Leopold Victor Delisle in Paris, seit 1866.
Julius Ficker in Innsbruck, seit 1866.
Jacob Bernays in Bonn, seit 1867.
Johannes Brandis in Berlin, seit 1867.
Ernst Dümmler in Halle, seit 1867.
B. Huillard-Bréholles in Paris, seit 1867.
Wilhelm Nitzsch in Königsberg, seit 1867.
William Nassau Lees in Calcutta, seit 1868.
Theodor Sickel in Wien, seit 1868.
William Wright in London, seit 1868.
Theodor Aufrecht in Edinburg, seit 1869.
August Koberstein zu Schulpforta, seit 1869.
Rudolf Köpke in Berlin, seit 1869.

Inhalt.

ABHANDLUNGEN

DER

PHYSICALISCHEN CLASSE

DER

KÖNIGLICHEN GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN ZU GÖTTINGEN.

VIERZEHNTER BAND.

Beiträge zur Anatomie und Entwicklungsgeschichte einiger Seeplanarien von St. Malo.

Von

Wilh. Keferstein M.D.

Mit drei Tafeln.

Der K. Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt am 4. Januar 1868.

Als mir im August und September v. J. durch die hohe Liberalität des Königlichen Kultusministeriums ein mehrwöchentlicher Aufenthalt an der französischen Küste ermöglicht wurde, wählte ich auf den Rath des Herrn Milne Edwards in Paris, zusammen mit Herrn Dr. Selenka aus Göttingen, dessen Gesellschaft ich in den ersten Wochen genoss, St. Malo in der Bretagne als Arbeitsplatz, mit der Absicht mich dort besonders mit der Anatomie der Seeplanarien zu beschäftigen.

Die so fruchtbringenden Untersuchungen über niedere Seethiere, welche Dujardin, Milne Edwards und besonders Quatrefages an diesem Orte angestellt haben, wie die lebhafte Schilderung des dort zur Beobachtung kommenden Thier-Reichthums, welche C. Vogt entwarf, liessen auch mich in St. Malo eine grosse und leichte Ausbeute hoffen.

Wenn nun auch die Granitfelsen, auf denen die maurenumgebene, pittoreske Stadt erbaut ist und die von Befestigungen gekrönten, nahe am Ufer liegenden Felseninseln für viele niedere Seethiere höchst günstige Wohnorte liefern und der zur Zeit des Neu- und Vollmondes nahe an vierzig Fuss betragende Fluthunterschied (die grossen Fluthen der Aequinoctien erreichen nach Beautemps-Beaupré 42 Fuss 1 Zoll Par.) einen ausgedehnten Ebbestand erwarten lässt: so zeigten sich die Verhältnisse so günstig doch nicht, da die Felsen überall der Art steil abfallen, dass sie auch bei diesen gewaltigen Fluthunterschieden nirgends in grosser Ausdednung trocken gelegt werden und überall, wo das Ufer sanft sich senkt, eine dichte Decke feinen Sandes die darunterliegenden Felsen hoch

überkleidet. Bei den tiefen Ebben zur Zeit des Neu- und Vollmondes werden an der Nordwestseite des Fort impérial allerdings sehr ergiebige Felsen und kleine Seegraswiesen zugänglich, welche an Anneliden, Phascolosomen, Spongien, Aktinien und besonders an prächtig gefärbten zusammengesetzen Ascidien einen unerschöpflichen Reichthum liefern; aber diese tiefen Ebben dauren bei jeder Opposition nur drei, höchstens vier Tage und sie vermindern sich sehr rasch nach den Zeiten der Quadraturen zu, wo der kleinste Fluthunterschied nur 10 Fuss 6 Zoll Par. beträgt und wo die Ebbe dann fast nichts wie einen ganz unergiebigen Sandstrand freilegt.

Trotz dieser nicht günstigen Umstände konnten, abgesehen von einigen ungenügend zur Beobachtung kommenden Arten, drei Species von dendrocölen Seeplanarien, welche im Folgenden beschrieben sind, genau untersucht werden und bei einer Art liess sich überdies die Entwicklung aus dem Ei vollständig verfolgen. Ausser der genauen Untersuchung der lebenden oder frisch zerlegten Thiere, wurden an in Alkohol gehärteten Exemplaren feine, nach Kutschin und Stieda's Methode mittelst Kreosot und Damarafirniss dann durchsichtig gemachte, Schnitte ausgeführt und dadurch über mehrere gröbere und feinere anatomische Verhältnisse erwünschte Aufschlüsse gewonnen.

Die Anatomie der Planarien hat bereits zahlreiche Bearbeiter gefunden, von denen ich aus der älteren Periode nur K. E. von Baer[1], Ant. Dugès[2], Mertens[3], Franz Ferd. Schulze[4], Ehren-

1) Ueber Planarien in seinen Beiträgen zur Kenntniss niederer Thiere in den Nova Acta Acad. Leop. Car. Natur. Cur. T. XIII. P. 2. Bonn 1827. p, 690—730. Taf. XXXIII.

2) Recherches sur l'organisation et les moeurs des Planariées in Annales des Sc. natur. XV. 1828. p. 139—183. Pl. IV. V. — und Aperçu de quelques Observations nouvelles sur les Planaires et plusieurs genres voisins. a. e. a. O. XXI. 1830. p. 72—90. Pl. II.

3) Untersuchungen über den inneren Bau verschiedener, in der See lebender Planarien in Mémoires de l'acad. imp. Sc. de St. Petersbourg. 6 Série. Scienc. math., phys. et naturelles. Tome II. 1833. p. 1—17. Taf. I. II.

4) De Planariarum vivendi ratione et structura peniticri nonnulla. Diss. philos.

berg[1]) und A. S. Oersted[2]) nenne und aus der neueren, welche durch die treffliche Arbeit Quatrefages[3]) eröffnet wurde, noch Max Schultze[4]), Osc. Schmidt[5]), Claparède[6]) und Mecznikow[7]) aufführe. In den meisten dieser Schriften wird auch die Systematik und Speciesbeschreibung unserer Thiere berücksichtigt, für die ich sonst auf die Arbeiten von Diesing[8]), Stimpson[9]) und Schmarda[10]) verweise.

Berolin. Berlin 1836. 41 Seiten 8⁰. Die in dieser inhaltreichen Arbeit versprochene grössere, von Abbildungen begleitete Abhandlung ist leider nie erschienen, da der Verf. sich ganz dem Studium der Chemie zuwandte.

1) In Zusätze zur Erkenntniss grosser organischer Ausbildung der kleinsten thierischen Organismen in den Abhandl. der Akad. d. Wiss. zu Berlin. Jahr 1835. p. 151. Taf. I. (Vortex und Gyrator).

2) Entwurf einer systematischen Eintheilung und speciellen Beschreibung der Plattwürmer auf mikroscopische Untersuchungen gegründet. Copenhagen 1844 8⁰. mit 3 Taf.

3) Etudes sur les types inférieurs de l'embranchement des Annelés. Mémoire sur quelques Planaires marins in Ann. d. Sc. nat. [3]. IV. 1845. p. 129—184. Pl. 3—8.

4) Beiträge zur Naturgeschichte der Turbellarien. Greifswald. 1851. 4⁰. mit 7 Taf. und in anderen Abhandlungen die später angeführt werden.

5) Die rhabdocölen Strudelwürmer des süssen Wassers. Jena 1848. 8⁰. mit 6 Taf. und in vielen anderen später anzuführenden Abhandlungen.

6) Etudes anatomiques sur les Annélides, Turbellariés, Opalines et Grégarines observés dans les Hébrides in Mémoires de la Soc. de Phys. et d'hist. nat. de Genève. XVI. 1 Par. 1861. p. 71—164. mit 7 Taf. und in mehreren anderen später anzuführenden Schriften.

7) Ueber Geodesmus bilineatus (Fasciola terrestris Müll.) eine europäische Landplanarie in dem Bulletin de l'Acad. imp. des Sc. de St. Petersbourg. IX. 1865. p. 433—447. mit 1 Taf.

8) In seinem Systema Helminthum. Vol. I. Vindobonae 1850. 8⁰. und Revision der Turbellarien. Abtheilung Dendrocoelen. in den Sitzungsber. der K. Akad. d. Wiss. in Wien. XLIV, 1862. p. 485—578.

9) Prodromus descriptionis animalium evertebratorum quae in Expeditione ad Oceanum pacificum septentrionalem a Republica federata missa Johanne Rodgers duce observavit. Pars I Turbellaria dendrocoela in Proceedings of the Academy of Natural Scienees of Philadelphia. 1857. Philadelphia 1858. p. 19—31.

10) Neue wirbellose Thiere beobachtet und gesammelt auf einer Reise um die

Ich wende mich nun zu einer kurzen Beschreibung der übrigens schon bekannten, von mir genauer untersuchten drei Arten der dendrocölen Seeplanarien und gehe dann zu der Darstellung der anatomischen und embryologischen Befunde.

I. Die beobachteten Arten.

Planariae dendrocoelae digonoporae Stimps.

Fam. Leptoplanidae Stimps.

1. Leptoplana tremellaris.

Taf. I Fig. 1—7. Taf. II. Fig. 6. 7. Taf. III.

Fasciola tremellaris O. F. Müller Verm. terr. et fluv. I. 2. 1774. p. 72.

Planaria tremellaris O, Müller Zoolog. Danica. I. 1777. p. 36. 37. Taf. 32. Fig. 1. 2.

Planaria tremellaris Dugès a. a. O. Ann. Sc. nat. XV. 1828. p. 144. Pl. 4. Fig. 14. und Fig. 20. 21. (Rüssel).

Planaria tremellaris Blainville im Dict. Sc. nat. Art. Planaire. Tome 41. 1826. p. 217. Planches Vers Pl. 40. Fig. 14 (nach Dugès).

Leptoplana tremellaris Oersted Plattwürmer. 1844. P. 49.

Polycelis laevigatus Quatrefages a. a. O. Ann. sc. nat. [3] IV. 1845. p. 134. Pl. 4, Fig. II. II^a II^b (Anatomie), Pl. 6. Fig. 11 Gehirn), Pl. 8. Fig. 6 (Zoospermien).

Leptoplana laevigata Diesing Syst. Helminth. I. 1850. p. 198 und a. a. O. Sitz.ber. Wien. Akad. Bd. 44. 1862. p. 532.

Planaria flexilis Dalyell Powers of the Creator. II. 1853. p. 102—104. Pl. XIV. Fig. 17. 18, Fig. 19 (Augen.), Fig. 20. 21. (Eierplatten), Fig. 22—26 (Entwicklung).

Leptoplana flexilis Diesing Syst. Helminth. I. 1850. p. 194 und a. a. O. Sitz.ber. Wien. Akad. Bd. 44. 1862. p. 526.

Erde 1853 bis 1857. I. Band. Turbellarien, Rotatorien und Anneliden. Erste Hälfte. Leipzig 1859. 4°. p. 13—37. Taf. II—VIII.

Polycelis laevigata van Beneden Turbellariés in Mém. Acad. des Sc. de Bruxelles. XXXII. 1860. p. 42. Pl. VII. Fig. 10.

Leptoplana laevigata Osc. Schmidt in Zeitschr. f. wiss. Zool. XI. 1861. p. 8. 9. Taf. I. Fig. 3. 4. (Gehirn) 5 (Geschlechtsorgane).

Körper oval, hinten verschmälert dünn, auf der flachen Rückenseite bräunlich grau mit einigen gelben Flecken, auf jeder Seite neben der Mittellinie ein heller Streifen, von dem hindurchscheinenden Uterus hervorgebracht. Haut über dem verhältnissmässig grossen Gehirn und den Augenflecken ganz farblos und wallartig erhoben. Zahlreiche Augen jederseits neben dem Hirn, wesentlich in zwei Haufen, einem hinteren mit dichter stehenden und einem vorderen mit zerstreut stehenden: im Einzelnen aber nicht constant gestellt.

An der flachen blassen Bauchseite bemerkt man den äusseren Mund etwa in oder etwas vor der Mitte der Körperlänge und den im eingezogenen Zustande einfach zusammengefalteten, das mittlere Körperdrittel einnehmenden, im vorgestreckten am Rande etwas gelappten, grossen Rüssel; ferner im vorderen Theil des hinteren Körperdrittels die männliche Geschlechtsöffnung, gleich dahinter eine tiefe Einsenkung der Haut und wieder dahinter die weibliche Geschlechtsöffnung.

Magentaschen zahlreich, baumförmig verzweigt, kaum anastomosirend.

Länge bis 20 mm., Breite bis 8 mm.

St. Malo am hohen Ebbestande, sehr häufig auf Steinen. Meistens sitzen zwei oder mehrere Exemplare bei oder auf einander. Schwimmen flatternd sehr behende.

Wenn auch die Abbildung der Pl. tremellaris bei O. F. Müller wenig deutlich ist, so passt seine Beschreibung doch so genau mit der Art von St. Malo, dass ich dieselbe mit der norwegischen für identisch halte. Jedenfalls gehört die Pl. tremellaris von Dugès zu der Art der Bretagne, welche nach Grube auch bei Palermo und Triest sich findet. — Ebenso ziehe ich die Pl. flexilis von Dalyell zu dieser Art; nach Diesing soll dieselbe zwar nur zwei Augenhaufen haben und Stimpson stellt sie dem entsprechend zu der von Le Conte gegrün-

deten Gattung Elasmodes; nach Dalyell's Abbildung aber findet hier dieselbe Augenstellung statt wie bei L. tremellaris.

Fam. Euryleptidae Stimps.

2. Eurylepta Argus.

Taf. II. Fig. 1. Taf. I. Fig. 8.

Proceros Argus Quatrefages a. a. O. Ann. sc. nat. [3] IV. 1845. p. 137. 138. Fig. 5. 6.

Eurylepta Argus Diesing Syst. Helminth. I. 1850. p. 209.

Prostheceraeus Argus Schmarda a. a. O. I. 1. 1859. p. 30. Anmerk. ††.

Proceros Argus Diesing a. a. O. Sitz. ber. Wien. Akad. Bd. 44 1862. p. 553.

Körper ovat oder oval, dick, auf der etwas gewölbten Rückenfläche lebhaft gelb-orange, mit weissen, von durchscheinenden Eierhaufen herrührenden, grossen Flecken. Die beiden kurzen am Vorderende befindlichen Pseudotentakeln durch einen kleinen Stirnrand von einander getrennt. Gehirn klein, die zahlreichen Augen jederseits neben der Medianlinie gestellt, gehen nach hinten weit über die Hirngegend, in der die grössten Augen sich befinden, hinaus und reichen vorn bis zur (gewöhnlich nach oben gekehrten) Bauchseite der Pseudotentakeln, an deren medianen Seite sie sich bis zur Spitze fortsetzen.

Der kleine rundliche Rüssel liegt im vorderen Körperdrittel, der äussere Mund gleich hinter dem Gehirn. Im mittleren Körperdrittel befindet sich vorn die männliche Geschlechtsöffnung, die weibliche, umgeben von grosser Eiweissdrüse, etwa in der Mitte der Körperlänge.

Magen kaum von der Rüsseltasche deutlich zu unterscheiden, Magentaschen sehr zahlreich, vielfach verzweigt und mit einander anastomosirend.

Länge bis 10mm, Breite bis 4mm.

St. Malo am mittleren Ebbestrande, wo das erste meiner Exemplare von Herrn Dr. Selenka aufgefunden wurde.

3. Eurylepta cornuta.

Taf. II. Fig. 2—5. Taf. I. Fig. 9.

Planaria cornuta O. F. Müller Zool. Dan. I. 1777. p. 37. Taf. 32.

Planaria cornuta Blainville Art. Planaires im Dict. Sc. nat. T. 41. 1826. p. 210. Pl. 40. Fig. 15. 15[a] (nach Müller).

Eurylepta cornuta Hemprich et Ehrenberg Symbol. phys. Evertebrata. 1831. Turbellaria. Bogen a.

Planaria cornuta Geo. Johnston in Loudon's Magaz. of Nat. Hist. V. 1832. p. 344—346. c. fig.

Proceros sanguinolentus Quatrefages a. a. O. Ann. Sc. nat. [3], IV. 1845 p. 138. 139. Pl. 4. Fig. IV. Pl. 6. Fig. 5 (Anatomie), Fig. 7 (Geschlechtsorgane), Fig. 13 (Gehirn.), Pl. 8. Fig. 3 (Geschlechtsorgane).

Proceros sanguinolentus W. Thompson in Ann. Mag. of Nat. Hist. XVIII. 1846. p. 392.

Eurylepta cornuta und sanguinolenta Diesing Syst. Helminth. I 1850. p. 208 und 209.

Planaria cornuta Dalyell Powers of the Creator. II. 1853. p. 97—101. Pl. XIV. Fig. 1—3; Pl. XV. 1—2 (Entwicklung).

Prostheceraeus cornutus Schmarda Neue wirbell. Thiere. I. 1. 1859. p. 80. Anmerkung.

Eurylepta cornuta Diesing a. a. O. Sitz. ber. Wien. Akad. Bd. 44. 1862. p. 548.

Proceros sanguinolentus Diesing a. a. O. Sitz. ber. Wien. Akad. Bd. 44. 1862. p. 552. 553.

Körper elliptisch, dick, von röthlich-orangen Farbe und fein weissgefleckt von durchschimmernden Eierkapseln. Die lancettförmigen Pseudotentakeln durch einen kleinen Stirnrand von einander getrennt. Gehirn sehr klein. Augen zahlreich, klein, in zwei langen nach Hinten etwas divergirenden, dicht, vor dem Gehirn zusammenstossenden Haufen. Ausserdem zahlreiche Augen an der Bauchseite des Stirnrandes und der meistens nach Oben gekehrten Bauchseite der Pseudotentakeln.

Gleich hinter dem Gehirn der kräftige in einer ovalen Rüsseltasche eingeschlossene, weiss aussehende Rüssel. Dahinter, etwa in der Mitte der Körperlänge, die männliche Geschlechtsöffnung (mir nur durch den zapfenförmigen Penis angezeigt) und gleich dahinter die weibliche, umgeben von einer sehr ausgebreiteten Eiweissdrüse. In der Mitte der Körperlänge oder etwas hinter derselben befindet sich ein, von Quatrefages als weibliche Geschlechtsöffnung gedeuteter, Saugnapf, der deutlich mit Ring- und Radiärfasern versehen ist[1]. Dies Thier hält sich desshalb besonders mit der Mitte der Bauchfläche fest, während man beim Losreissen der meisten Planarien deutlich bemerkt, dass sie vorzüglich mit den Körperrändern an ihrer Unterlage haften.

Magen und Magentaschen carmoisinroth pigmentirt. Der Magen bildet einen dünnen nach Hinten zugespitzten Körper in der Axe des Thiers und reicht von der Mitte der Rüsseltasche bis zum Anfang des hinteren Körperdrittels. Jederseits entspringen in den vorderen Zweidritteln des Magens wenige (bis 7 oder 8) Magentaschen, die erst eine Strecke weit ungetheilt bleiben, dann aber sich sehr fein verzweigen und in mehr oder weniger geraden Linien, ohne irgend zu anastomosiren, bis nahe dem Körperrande laufen.

Länge bis 20 und 25^{mm}, Breite bis 10^{mm}.

St. Malo am tiefsten Ebbestrande, auf Seegraswiesen.

Nach Diesing soll sich die E. cornuta O. F. Müller's von der E. sanguinolenta Quatrefages durch lange fadenförmige Tentakeln unterscheiden. Obgleich Müller's sehr kenntliche Abbildungen dieses Kennzeichen nun deutlich genug zeigen, so kann ich darauf doch keinen Werth legen, da die Tentakellänge bei demselben Exemplar sehr schwankt und diese Theile ebenso muskulös und contractil sind als die Körperwandungen selbst. Beim Kriechen dehnen sich die Tentakeln meistens sehr aus, während sie beim Ruhigsitzen verkürzt erscheinen. Mit Recht bemerkt schon W. Thompson, dass die von

1) Mangel an Material hinderte mich die Verhältnisse und Bedeutung dieses Gebildes durch Querschnitte des Körpers mit Sicherheit festzustellen.

Geo. Johnston beschriebene und sehr gut abgebildete Pl. cornuta jedenfalls mit Quatrefages Art identisch ist, während es ihm zweifelhaft bleibt, ob sie auch mit der norwegischen Art übereinstimme. — Während die von Dalyell beschriebene Pl. cornuta mir sicher zu unserer Art zu gehören scheint, kann ich es wegen Undeutlichkeit der Abbildungen und Beschreibungen nicht entscheiden, ob die Pl. cornuta, an der J. R. Johnson [1]) seine Reproductionsversuche anstellte auch zu ihr zu ziehen ist, wie es Diesing annimmt.

II. Anatomischer Bau.

1. Allgemeine Beschreibung.

Der dünne, blattartige Körper, auf den ersten Blick von solider, parenchymatöser Beschaffenheit, zeigt sich bei genauerer Betrachtung, namentlich an Querschnitten, doch als schlauchartig, indem eine aus der äusseren Haut und der darunterliegenden Muskulatur bestehende Körperwand eine Körperhöhle umschliesst. Durch vom Rücken zum Bauch ziehende sehr zahlreiche s. g. Sagittal- oder Dorsoventral-Muskeln ist diese Körperhöhle vielfach eingeengt und gleichsam in Maschen getheilt, deren Räume durch die zelligen Elemente einer Bindesubstanz noch mehr beschränkt werden. Fast völlig wird aber diese Körperhöhle von dem Magen mit seinen Taschen und von den Eier- und Samenkapseln ausgefüllt, abgesehen noch vom Nervensystem und den Ausführungsgängen der Geschlechtsorgane, welche auch in ihr Platz nehmen.

Der afterlose Verdauungstractus beginnt mit einem kräftigen, oft sehr grossen Rüssel, der als eine nach Innen vorspringende gewaltige Kreisfalte der Speiseröhre aufgefasst werden muss und der durch den auseinanderweichenden Mund vorgestreckt werden kann. Sein freier Rand ist oft in Lappen verlängert. Der Magen, in den der Rüssel führt,

---

1) On the genus. Planaria in den Philos. Transact. Roy. Soc. London. 1822. p. 437—446. Pl. 49 und 1825. p. 247—253. Pl 16.

theilt sich meistens sehr bald in zahlreiche Magentaschen, die einfach oder verzweigt oder auch anastomosirend bis in die Nähe des Körperrandes laufen.

Das Nervensystem zeigt ein Paar ausgebildete Hirnganglien, die dicht neben einander liegen und durch eine dicke Bauchcommissur vereinigt sind. Ueber dieser Commissur verläuft constant eine in der Mittellinie nach vorn ziehende Magentasche. Von jedem Ganglion geht nach hinten, ein starker sog. Seitennerv ab und seitlich und nach vorn strahlen zahlreiche andere Nerven aus von denen einige die Augen versorgen. An den gewöhnlich in grosser Anzahl vorhandenen Augen kann man eine äussere und innere Retina, eine Choroidea und einen linsen- oder corneaartigen Körper unterscheiden. Der Körperrand trägt zahlreiche Tasthaare und einige Arten haben auch Otolithen.

Unsere Planarien sind Zwitter und haben zwei von einander getrennte Geschlechtsöffnungen, eine vordere männliche und eine hintere weibliche. Die keimbereitenden Geschlechtsorgane bestehen aus Eier- und Samenkapseln deren Producte im weiblichen Tractus von den Uteruszweigen, im männlichen von denen des Vas deferens aufgenommen werden. Die Vasa deferentia führen zur Samenblase und dem Penis, mit dem zuweilen noch eine Anhangsdrüse, Prostata, in Verbindung steht. Die Uterusstämme münden in das weibliche Geschlechtsatrium, in das sich auch die zahlreichen, feinen Gänge der Eiweissdrüse öffnen und bisweilen ist eine Samentasche, Receptaculum seminis, vielleicht Begattungstasche, vorhanden.

2. Aeussere Haut.

Die äussere Haut besteht aus einer Basilarmembran, aus der eigentlichen Cutis und aus einer äussersten Cuticula.

Die Basilarmembran ist eine structurlose, glashelle Membran welche bei E. cornuta und besonders an den Seiten des Körpers eine ausserordentliche Dicke (bis 0,01^{mm}) erreicht und dann auch eine deutliche Schichtung aufweist, während sie sonst und vorzüglich an

der Bauch- und Rückenfläche nur eine unbedeutende, oft kaum merkbare Entwicklung zeigt. Am lebenden Thier erkennt man die Basilarmembran zuweilen als einen hellen Saum unter der gefärbten Cutis am Körperrande, deutlich tritt sie aber erst an Querschnitten von in Alkohol gehärteten Exemplaren hervor, wo man bisweilen auch ein Auseinandersplittern ihrer einzelnen Schichten bemerkt. An ihrer inneren Seite legt sich an sie eng die Muskulatur an, von der es nicht gelingt sie als eine Haut abzuziehen, während anderseits sich die Cutis leicht in grosser Ausdehnung von ihr ablösen lässt. Zwischen den fest der Basilarmembran anliegenden Muskeln finden sich an ihrer inneren Seite viele rundliche Zellen, welche überall, wenn auch spärlicher, zwischen der Muskulatur vorkommen und dort als Bindegewebe aufgefasst werden: ob dieselben die Membran etwa absondern oder überhaupt in einem Zusammenhange mit ihr stehen, kann ich nicht entscheiden.

Diese höchst eigenthümliche Basilarmembran erwähnt zuerst Quatrefages[1]) als fünfte Schicht der Cutis und sagt von ihr: elle est composée d'une substance entièrement diaphane, homogène et dans laquelle on ne distingue plus la moindre trace de granulations. Qutrefages[2]) fasst dennoch diese Schicht comme une véritable couche musculaire auf und ich muss gestehen, dass auch ich dieselbe zuerst für eine Schicht structurloser, contractiler Substanz hielt. Der deutlich geschichtete Bau, wie das Danebenvorkommen ausgebildeter Muskelfasern, scheint mir aber gegen diese Auffassung zu sprechen und ich möchte zunächst diese Schicht als etwas den aus der Histologie der höheren Thiere bekannten Basilarmembranen Verwandtes deuten, dieselbe für weitere und entscheidende Untersuchungen empfehlend.

Die Cutis zeigt sich zunächst als eine sich leicht verflüssigende feinkörnige Masse, in der man jedoch häufig und z. B. sehr gut bei E. argus einzelne Zellen unterscheiden kann, so dass man ihr einen wesentlich zelligen Bau zuschreiben muss. Diese Zellen sind vielfach geleug-

---

1) a. a. O. Ann. sc. nat. [3]. IV. 1845. p. 148. 149.
2) a. a. O. p. 150.

net und oft auch durch kein Reagenz mit vollkommner Deutlichkeit erkennbar zu machen, doch werden sie u. A. schon von Quatrefages[1] und bei Landplanarien auch von M. Schultze[2]) beschrieben.

In diese feinkörnig erscheinende Cutis sind zweierlei Drüsen und ausserdem Pigmentmassen eingelagert und meistens so massenhaft, dass durch diese Einlagerungen die eigentliche Cutissubstanz ganz zurückgedrängt wird.

Die erste Art der Cutisdrüsen, welche man die feinkörnigen nennen kann, ist rundlich oder birnförmig und enthält eine feinkörnige Masse, welche sich durch ein in der Flächenansicht deutliches Loch in der Spitze nach Aussen entleert und wesentlich die gewaltige Schleimmasse darstellt, in die sich diese Thiere besonders bei Berührung hüllen können. Solche Drüsen kommen ganz ähnlich auch bei den Nemertinen vor [3]).

Die zweite Art der Cutisdrüsen, die Stäbchendrüsen, stellen einfache rundliche Zellen dar, welche in ihrem Innern die bekannten stäbchenförmigen Körper enthalten. Während zu Anfang diese Stäbchen stets von ihrer Bildungszelle noch umschlossen sind, geht diese später meistens ein und die Stäbchen liegen dann in Bündeln oder Haufen zusammen frei in der Cutis, aus der sie bei Berührung jedoch äusserst leicht hervortreten. Die Stäbchen sind von sehr verschiedener Länge, die sich jedoch besonders nach der Dicke der Cutis zu richten scheint. Max Schultze[4]) wollte diese Stäbchen am liebsten für mit dem Tastsinn in Verbindung stehende Hartgebilde halten, während sie

1) a. a. O. p. 147.

2) Beiträge zur Kenntniss der Landplanarien nach Mittheilungen des Dr. Fritz Müller in Brasilien und nach eigenen Untersuchungen in den Abhandl. d. naturforsch. Ges. in Halle. IV. 1858. p. 34. 35.

3) Keferstein Untersuchungen über niedere Seethiere in d. Zeitschr. f. wiss. Zool. XII. 1862. p. 66.

4) Beiträge zur Naturgeschichte der Turbellarien. I. Abth. Greifswald 1851. 4⁰. p. 11—16.

Joh. Müller[1], Quatrefages[2], Leuckart[3], Claparède[4], Mecznikow[5] und A. für Nesselkapseln ansprechen und theilweise aus ihnen einen langen Nesselfaden hervorkommend beschreiben. Es ist bekannt, dass bei einigen Süsswasserplanarien ächte Nesselkapseln vorkommen, was aber die Seeplanarien betrifft, so scheint mir dies noch nicht erwiesen und Max Müller[6] bemerkt mit Recht wie leicht eine Schleimmasse den Eindruck eines aus dem Stäbchen hervorgetretenen Fadens machen kann. Die von mir beobachteten Stäbchen muss ich alle für geformte Schleimmassen halten, wie sie ähnlich ja auch bei vielen Borstenwürmern vorkommen, wenn ich damit auch natürlich nicht leugnen will, dass bei andern Arten neben diesen Schleimstäbchen noch wirkliche Nesselkapseln sich finden können. Die Angaben über die Einwirkung von Reagentien auf diese Schleimstäbchen lauten sehr verschieden. Ich sah dieselben sich in Wasser nur sehr langsam verändern, in Spiritus aber sich sehr aufblähen, bei E. cornuta zu sehr grossen hyalinen, etwas gekörnten Massen, und auch ganz sich auflösen.

Die Pigmentkörner liegen einzeln oder in Ballen zusammen meistens in der unteren Masse der Cutis und zeigen sich zuweilen von einer feinen Membran umgeben, als wenn sie in einer Zelle eingeschlossen wären. Gewöhnlich liegen diese Körner aber frei in der Cutismasse und geben ihr, wenn sie in grosser Zahl und dicht gedrängt auftreten, die oft so überaus lebhafte Farbe, wodurch die lebenden Thiere sich

1) Ueber eine eigenthümliche Wurmlarve aus der Classe der Turbellarien und aus der Familie der Planarien im Archiv f. Anat. und Physiol. 1850. p. 492. Taf. XIII. Fig. 22—24.

2) a. a. O. p. 146. 147. Pl. 8. Fig. 9. 10.

3) Mesostomum Ehrenbergii anatomisch dargestellt im Archiv f. Naturgeschichte, 1852 I. p. 238.

4) Recherches anatomiques sur les Annélides, Turbellariés etc. in Mémoires de la Soc. de Phys. et d'Hist. nat. de Genève. XVI. 1861. p. 128. Pl. VI. Fig. 7.

5) a. a. O. im Bulletin Acad. St. Petersbourg IX. 1865. p. 437.

6) Observationes anatomicae de Vermibus quibusdam marinis Diss. med. Berolin. 1852. 4⁰. p. 27—30, de corpusculis bacilliformibus Turbellariorum et aliorum quorundam vermium.

auszeichnen. In den meisten Fällen wird die Farbe der Pigmentkörner durch Spiritus rasch ausgezogen und theilt sich dieser Flüssigkeit mit. Max Schultze[1]) sah bei Landplanarien eine Schicht unregelmässiger sechseckiger Pigmentzellen, was ich ähnlich bei Seeplanarien nie bemerkt habe.

Nach Aussen ist die Cutis von einer dünnen Cuticula von solcher Festigkeit überzogen, dass sie sich leicht, z. B. bei E. cornuta, in grossen Lappen an denen meistens noch Theile der weichen Cutis haften, abziehen lässt. Die Cuticula trägt ein dichtes Kleid feiner und langer Cilien, welche neben der Muskulatur als Hauptbewegungsorgan des Thiers und wie es Franz Schulze[2]) hervorhebt auch sicher als Respirationsapparat wirken. Zwischen diesen feinen Cilien ragen in ziemlich regelmässigen Zwischenräumen Büschel langer, steifer, lancettförmiger Haare hervor, die an ihrer Basis einander sehr genähert, mit ihren Spitzen sparrig auseinander stehen. Ich möchte dieselben am liebsten mit den Hautenden der Nerven und mit der Tastempfindung in Verbindung bringen, da ich vielfach Nervenfäden bis an die Haut verfolgen konnte und die wenigen Haare der Embryonen meistens gerade über einem solchen die Haut erreichenden Nerven aufsitzen.

3. Muskulatur, Bindesubstanz, Körperhöhle.

Unmittelbar unter der Basilarmembran der äusseren Haut liegt die Muskulatur der Körperwand, welche wesentlich aus inneren Ringmuskeln und äusseren Längsmuskeln zusammengesetzt ist. Die Ringmuskeln laufen weniger senkrecht zur Längsaxe des Thiers um den Körper, als dass man meistens zwei Züge unter ihnen unterscheiden kann, die schräg, etwa unter 45°, zur Axe stehen, also sich ungefähr unter rechten Winkeln kreuzen. Wenn diese beiden Schrägzüge die wesentlichsten sind, so kommen daneben aber auch viele anders gerich-

---

1) a. a. O. Abhandl. nat. for. Ges. in Halle IV. 1858. p. 35.

2) De Planariarum vivendi ratione et structura penitiori nonnulla. Diss. phil. Berolin. Berlin 1836. 8°. p. 20—23.

tete Ringmuskelzüge vor. Weniger unregelmässig verlaufen die Längsmuskeln. Bei den grösseren Arten kann man auf Querschnitten sehr deutlich eine innere Ringmuskelschicht von einer äussern Längsmuskelschicht unterscheiden, beide etwa von gleicher Dicke und aus vielen übereinanderliegenden Muskelfasern bestehend. Eine ähnliche Reihenfolge der Schichten beschreibt auch M. Schultze[1]) bei der von ihm untersuchten Landplanarie und findet sich im Wesentlichen auch bei den grösseren Nemertinen[2]), während bei den meisten Würmern (Chaetopoden, Hirudineen, Sipunculiden) die Muskelschichten in umgekehrter Reihenfolge auf einander liegen und die Ringmuskeln die äusseren, die Längsmuskeln die inneren sind. — An den meisten Stellen liegen bei unseren Planarien unter und zwischen den Ringmuskeln zahlreiche Fasern von diagonalem oder auch longitudinalem Verlauf, wodurch häufig noch eine innerste Längsmuskelschicht hervorgebracht wird.

Ausser diesen wesentlich die Körperwand bildenden Ring- und Längsmuskeln kommen überall sehr zahlreiche von oben nach unten senkrecht durch die Körperhöhle laufende von A. Schneider[3]) sogenannte Sagittalmuskeln (oder Dorsoventralmuskeln) vor, welche einzelne die obere und untere Körperwand verbindende Muskelbalken bilden und bei den von mir untersuchten Arten keine nach Art von Quer- oder Längsscheidewänden die Körperhöhle theilende Muskelhäute herstellen.

---

1) a. a. O. Abhand. naturf. Ges. in Halle. IV. 1858. p. 35.

2) Siehe Keferstein in der Zeitschr. f. w. Zool. XII. 1862. p. 68. 67. Taf. XII. Fig. 3. 4.

3) Monographie der Nematoden. Berlin 1866. 8. p. 333. Schneider legt auf das Vorkommen solcher Muskeln einen grossen Werth und will dasselbe selbst zu systematischen Gruppirungen verwenden. Ich kann mich damit nicht einverstanden erklären, da diese Muskeln nicht bloss bei den Platyelminthes, sondern auch bei den Nemathelminthes sich finden. So sieht man sie z. B. sehr leicht bei Terebella und nach Ehlers (Borstenwürmer I. 1864. p. 18. Taf. I. Fig. 5) sind sie bei Euphrosyne sehr ausgebildet. Nach einer mündlichen Mittheilung dieses meines Freundes kommen sie ebenso bei allen Nereiden vor und auch bei Sipunculiden fehlen sie nicht ganz (Siehe Keferstein Amerikanische Sipunculiden in Zeitschr. f. w. Zool. XVII. 1866. p. 53. Taf. VI. Fig. 19).

Die Muskeln werden aus langen, bandförmigen Fasern von 0,003—0,006 mm Breite gebildet, an denen ich keine weitere Structur wahrnehmen konnte und so den früheren Angaben M. Schultze's[1]) nichts hinzuzusetzen vermag. Nach Leydig[2]) kann man bei einigen Muskelfasern deutlich eine Rinden- und Axensubstanz unterscheiden (wie bei den Lungenschnecken und Borstenwürmern) und findet selbst bisweilen quergestreifte oder ganz feinkörnig aussehende Fasern.

Zwischen diesen Muskeln besonders unter der Basilarmembran und vorzüglich an der inneren Seite der Längsmuskeln trifft man zahlreiche kernhaltige Zellen, meistens von rundlicher Gestalt, häufig aber auch geschwänzt und selbst mit vielen sternförmigen Ausläufern. Ich halte diese Zellen für eine Bindesubstanz, wie sie ähnlich auch bei Schnecken und anderen niederen Thieren vorkommt. Ein anderes als Körpersubstanz zu bezeichnendes, geformtes oder ungeformtes Element habe ich bei den von mir untersuchten Planarien nicht beobachtet.

Die aus den Muskeln und der Bindesubstanz gebildete Körperwand umschliesst die Körperhöhle, welche auf Querschnitten stets deutlich hervortritt. Dieselbe ist durch die Sagittalmuskeln vielfach eingeengt und wird durch die Verdauungs- und Geschlechtseingeweide fast völlig ausgefüllt. Früher sah man die Planarien als s. g. parenchymatöse Thiere an, welche keine Körperhöhle besässen, schon Quatrefages[3]) hat die letztere aber in den Rückenpapillen von Thysanozoon deutlich gesehen und Querschnitte gehärteter Planarien lassen über ihre allgemeine Anwesenheit nicht den geringsten Zweifel. Leydig[4]) sah bei einer Süsswasser-Rhabdocoele selbst Blutkörperchen-ähnliche Gebilde in der deutlichen Leibeshöhle in der Kopfgegend treiben und Knappert[5])

---

1) Beiträge z. Naturgesch. d. Turbellarien a. a. D. p. 19—21.

2) Zoologisches im Archiv f. Anat. u. Physiol. 1854. p. 289. Taf. XI. Fig. 6.

3) a. a. O. Ann. d. sc. nat. [3]. IV. 1845. p. 152. 153.

4) a. a. O. 1854. p. 284. 285.

5) Embryogénie des Planaires d'eau douce in Archives néerlandaises des Sc. exactes. I. 1866. p. 172.

sah in dieser Körperhöhle Muskelfasern, welche den Darm an die Haut befestigten.

4. Verdauungsorgane.

Der Verdauungstractus besteht aus einem Rüssel, einem Magen und den Magentaschen: ein After ist bekanntlich nicht vorhanden[1]). Die allgemeinen morphologischen Verhältnisse dieser Theile ist hier nicht der Ort zu beschreiben, da dieselben ihres hohen systematischen Werthes wegen bei der zoologischen Beschreibung der Arten zu berücksichtigen sind; wir halten uns hier besonders an den feineren Bau der Verdauungsorgane.

Den Rüssel habe ich besonders genau bei E. cornuta untersucht, doch hat das geringe Material (ich besass nur ein in Alkohol gehärtetes Exemplar) und die Schwierigkeit des Gegenstandes nicht gestattet mit allen Verhältnissen ganz ins Reine zu kommen. Der Rüssel zeigt sich hier augenscheinlich als eine Falte der Körperwand, die hoch ringförmig vorspringt und an ihrer inneren Seite in die Magenwand übergeht. Die auffallendste Eigenthümlichkeit des Rüssels der Planarien liegt aber darin, dass er sich nicht auf der Ebene der Körperwand erhebt, sondern in einer tiefen Einsenkung derselben liegt, welche von der Körperwand selbst überwölbt wird und, bis auf ein kleines Loch, den äusseren Mund, geschlossen werden kann. Diese Rüsseltasche (Claparède) ist also eine Rückstülpung der äusseren Haut und Körperwand und der Rüssel ist wieder eine Hervorstülpung im Grunde dieser Tasche, ähnlich wie bei einer Qualle der klöppelförmige Magen sich im Grunde der Glocke erhebt. Durch diese Einrichtung weicht demnach der Rüssel der Planarien sehr von dem der Anneliden u. s. w. ab, wo derselbe bei jedesmaligem Gebrauch sich neu aus der Mundöffnung hervorstülpt,

---

1) Grube (Bemerkungen über einige Helminthen und Meerwürmer im Archiv f. Naturgesch. 1855 I. p. 143) glaubte bei Thysanozoon einmal eine afterartige Oeffnung gesehen zu haben; eine Angabe, auf die er später aber selbst keinen Werth mehr zu legen scheint.

während der Rüssel bei den Planarien eine stets fertige Vorstülpung ist, welche durch das weite Oeffnen der äusseren Mundöffnung hervortritt, allerdings dabei noch aufschwellen aber sich nicht weiter vorstülpen kann. Im Umfang der äusseren Mundöffnung erkennt man deutlich Radialfasern zum Oeffnen und Sphincterfasern zum Schliessen derselben.

An feinen Schnitten vom Rüssel sieht man, wie es nach der obigen Darstellung zu erwarten ist, an der äusseren wie an der inneren Seite eine aussen liegende verhältnissmässig dünne Schicht von Längsmuskeln und eine centrale sehr dicke Schicht von Ringmuskeln, welche letztere jedoch keine feste Muskelschicht herstellen, sondern mehr durch einzelne getrennt von einander verlaufende Faserzüge gebildet werden. In der Mitte solches Quer- oder Längsschnittes vom Rüssel liegt wie eine Axe eine feinkörnige Masse, von der ich nicht ausmachen konnte, ob dieselbe vielleicht als veränderte Zellen der Bindesubstanz anzusehen ist. Zahlreiche runde Zellen dieser Substanz mit grossen klaren Kernen liegen zwischen den Zügen der Ringmuskeln. Hinzukommen nun noch sehr zahlreiche Sagittal- oder Dorsoventralmuskeln, welche hier die ganze Dicke der Rüsselwand von einer Längsmuskelschicht bis zur andern durchsetzen, und ferner noch einige Züge breiter Längsmuskeln, welche die erwähnte Axe feinkörniger Masse aussen begleiten. Wie weit die oben beschriebenen Schichten der äusseren Haut den Rüssel überziehen, kann ich nicht mit Bestimmtheit angeben: Stäbchen-Drüsen, wie Pigment fehlen ihm ganz und über seiner Muskulatur überzieht ihn eine feinkörnige Masse. Auf dem freien Rande des Rüssels (bei E. cornuta) scheinen zahlreiche tief in die Muskelschichten eingesenkte lange Drüsen mit feinkörnigem Gehalt zu münden.

Augenscheinlich kann der Rüssel sich aufschwellen, da man ihn im eingezogenen, wie hervorgetretenen Zustande in sehr verschiedenen Grössen und Contractionszuständen sieht. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass dies Aufschwellen durch ein Einströmen der Körperflüssigkeit [1])

---

1) Das Vorhandensein solcher Körperflüssigkeit beobachtete Quatrefages

zwischen die Ringmuskelzüge oder in die Axe, die sich mit feinkörniger Substanz gefüllt zeigte, hervorgerufen wird.

Aus dem Rüssel gelangt man durch den inneren Mund in den Magen, dessen Ausdehnung sehr verschieden ist und dessen Raum keine andere Bedeutung hat als derjenige der von ihm ausgehenden Magentaschen. Ich kann desshalb Claparède[1]) nicht beistimmen, wenn er bei Stylochus maculatus den Magentaschen nur die Bedeutung von Leberschläuchen zuschreiben will, da ich in ihnen bei den von mir untersuchten Arten den mannigfachsten Darminhalt angetroffen habe.

Selbst bei E. cornuta verlieren sich in der Magenwand die zuerst vom Rüssel in ihr ausstrahlenden Muskelzüge sehr bald und es bleibt eine feine Haut als einzige Magenwand übrig, welche innen mit einem nicht flimmernden Epithel rundlicher Zellen ausgekleidet ist. Diese Zellen sind bei Exemplaren, welche lange gehungert haben, bisweilen sehr deutlich zu sehen (L. tremellaris), zuweilen bemerkt man jedoch auch dann die einzelnen Zellen nicht und meistens hindert die starke Füllung der Magentaschen ihre Wände genau zu untersuchen[2]). Wenn ich also contractile Elemente in den Magenwänden nicht beobachtet habe, so kann man an deren Dasein doch nicht zweifeln, da man die Magentaschen in den verschiedensten Contractionszuständen, oft ganz zusammengefallen und oft, wie auch Quatrefages[3]) angiebt rosenkranzförmig abgeschnürt antrifft. Ueberdies hat M. Schultze[4]) in der 2½ Zoll grossen, von ihm untersuchten Landplanarie zahlreiche Muskelele-

---

(a. a. O. p. 153) mit Sicherheit; meine ungünstigeren Objecte gestatteten die Beobachtung nicht.

1) Claparède, Beobachtungen über Anatomie und Entwicklungsgeschichte wirbelloser Thiere an der Küste der Normandie angestellt. Leipzig 1863. fol. p. 21.

2) Mecznikow (a. a. O. Bulletin Acad. St. Petersbourg IX. 1865. p. 443.) hält den Darm bei Dendrocoelen und vielen Rhabdocoelen garnicht für einen Schlauch mit eigenen zelligen Wänden, sondern sieht ihn wie die Verdauungssubstanz der Infusorien für eine solide Eiweisssubstanz an. Ich kann meine Beobachtungen mit diesen Angaben nicht in Einklang bringen.

3) a. a. O. Ann. sc. nat. [3]. IV. 1845. p. 161.

4) a. a. O. Abhand. naturf. Ges. Halle. IV. p. 34. 35.

mente, ähnlich kurzen organischen Muskelfaserzellen, aus den Magenwänden beschrieben.

Die Magentaschen, häufig vielfach verzweigt oder mit einander anastomosirend, je nach den verschiedenen Arten, drängen sich zwischen den zahlreichen, den Körperraum durchsetzenden Sagittalmuskeln durch und reichen meistens bis an die Körperwand. Sie scheinen frei in der Körperhöhle zu liegen und Fasern, welche sie an die Körperwand befestigen, konnte ich so wenig wie Quatrefages (a. a. O. p. 161) bemerken[1]: höchstens stellten die Bindesubstanzzellen an einzelnen Stellen einen Zusammenhang zwischen der Körperwand und der Wand der Magentaschen her.

Die Planarien sind sehr gefrässig und verschlingen Thiere, welche ihnen an Grösse fast gleich kommen. So sah ich eine L. tremellaris, welche eine Lumbriconereis frass, die halb im Magen halb nach vorn aus dem Rüssel hervorhing und ihren Räuber an Länge übertraf. Häufig fand ich Schneckenzungen (von Chiton und von Taenioglossaten) in den Magentaschen, daneben Haken, Borsten und Rüsselbewaffnungen von Chaetopoden, nebst Pflanzen und Diatomeen. Ganz massenhaft fand ich fast in allen Exemplaren viele Arten von Gregarinen in den Magentaschen und bisweilen sah ich in ihnen auch eingekapselte Distomen.

5. Nervensystem.

Das Nervensystem besteht aus einem Paare im vorderen Körpertheile befindlichen Hirnganglien und den davon ausstrahlenden Nerven.

Das Hirnganglienpaar oder das Gehirn, welches ich am Genauesten bei L. tremellaris untersuchte, wird aus zwei dicht neben einanderliegenden länglichen Ganglien gebildet, die an der Bauchseite durch eine sehr dicke und fast die ganze Länge der Ganglien einnehmende Commissur verbunden sind. Auf Querschnitten des Körpers in der Hirngegend erkennt man deutlich, dass das Gehirn zwischen den Sagittal-

1) Knappert sah solche Fasern bei Süsswasserplanarien (Archives Néerlandaises des Sc. exactes I. 1866. p. 272).

muskeln im eigentlichen Raume der Körperhöhle liegt und fast die ganze Dicke derselben von einer Körperwand zur andern einnimmt. Zugleich zeigt es sich, wie ausserordentlich dick der als Commissur bezeichnete Theil ist und wie das Gehirn seiner Form nach am besten als eine zweilappige Nervenmasse zu bezeichnen wäre, welche in der Rückenlinie durch eine tiefe Furche getheilt ist. Durch diese Rückenfurche läuft beständig eine Magentasche und erinnert dadurch an die Würmer, wo durch einen Schlundring das Nervensystem zu dem Verdauungsorgan in einer besonderen Beziehung steht.

Das Gehirn ist von einer festen Hülle eingeschlossen und wird von einer centralen Masse kleiner runder Ganglienzellen und einer Rindenschicht grosser Ganglienzellen gebildet. Ausläufer konnte ich an diesen Zellen nicht beobachten, doch sieht man sehr zahlreiche Faserzüge im Innern der Hirnmasse und zwar querverlaufende in der Gegend der Commissur, ringförmige unter der Rindenschicht und strahlenförmige, welche in die Nerven übergehen. Die Zeichnung wird diese Anordnung deutlicher als eine Beschreibung machen.

Vorn bemerkt man jederseits am Gehirn von L. tremellaris eine gelappte, feinkörnige Masse, deren etwaige Verbindung mit dem Hirn, wie Bedeutung überhaupt, mir ganz räthselhaft geblieben ist.

Von dem Gehirn strahlen sehr zahlreiche und regelmässig angeordnete Nerven aus, von denen zahlreiche die Gegend vor und neben dem Hirn nebst den Augen versorgen und jederseits einer von besonderer Stärke (der Seitennerv) für die Gegend hinter dem Hirn bestimmt, bis nahe dem Hinterende zu verfolgen ist.

Von einer schlundringartigen Doppelcommissur am Hirn habe ich nichts aufgefunden, doch muss ich erwähnen, dass sie Osc. Schmidt[1]) bei Polycelis cornuta wahrgenommen haben will und dass Schmarda[2]) eine solche bei einer Landplanarie Sphyrocephalus dendrophilus von Ceylon

---

1) Die dendrocoelen Strudelwürmer von Gratz in Zeitschr. f. wiss. Zool. X. 1859. p. 27.

2) Neue wirbellose Thiere. Bd. I. 1ste Hälfte. Leipzig 1859. 4°. p. 37. Taf. VIII. Fig. 83°.

mit Sicherheit beschreibt. Ebenso verdient es bemerkt zu werden, dass Schmarda (a. a. O.) von derselben Art an jeden Seitennerven in regelmässigen Abständen Ganglienknoten, von denen Nerven ausstrahlen, entdeckte, wie es auch Blanchard[1]) mit Genauigkeit von einer Landplanarie von Chili (Polycladus Gayi) angiebt. Claparède[2]) fand jedoch diese Ganglienkette bei seiner Landplanarie von Ceylon (Bipalium Phebe) nicht auf.

Die Nerven bestehen aus sehr feinen Fasern mit einer dazwischen liegenden Punctsubstanz. Namentlich die den vorderen Körpertheil versorgenden verzweigen sich vielfach und sind theilweise bis in die Körperwand zur äusseren Haut zu verfolgen, wo sie, wie ich schon erwähnte, vielleicht mit den langen, büschelförmigen Haaren, die dann als Tastorgane[3]) aufzufassen wären, in Verbindung treten mögen.

6. Augen.

Bei den Seeplanarien erscheinen die fast stets sehr zahlreichen und regelmässig angeordneten Augen zunächst als blosse Pigmentflecke, lassen jedoch bei näherer Betrachtung einen zusammengesetzteren Bau erkennen. Sie liegen unter der Körperwand, scheinen bisweilen aber in die Ringmuskulatur, doch, soviel ich gesehen habe, nie bis an oder durch die äussere Haut zu treten. Meistens befinden sie sich an der Rückenseite, bisweilen jedoch sind sie am Vorderende z. B. bei E. cornuta auch an die Unterseite gerückt.

Bei L. tremellaris, wo die grössten Augen einen Durchmesser von 0,05mm erreichen, kann man gewöhnlich zu ihnen einen Nerven deutlich verfolgen. Derselbe breitet am Auge sich in ein feinzelliges Ganglion,

---

1) Sur l'organisation des Vers in Ann. d. Sc. nat. [3]. Zool. VIII. 1847. p. 147. 148. und in Cl. Gay Historia de Chile. Zoologia T. III. Paris 1849. 70. 71. nebst Laminas. Zoolog. Annillados. Nro. 3. Fig. 1e.

2) Mém. Soc. d. phys. de Genève T. XVI. 1862. p. 310.

3) Auch Leydig Tafeln zur vergl. Anatomie. 1stes Heft. Tübingen 1864. fol bezeichnet (Taf. I. Fig. 1. 2) diese Haare als Tastborsten.

äussere Retina, aus und umschliesst eine dünne aber dichte Kugelschale eines dunkelbraunen, körnigen, auf einer feinen Haut gelagerten Pigments. Diese Pigmentschale, Choroidea, stellt keine volle Kugel dar, sondern ist am vorderen Theile in verschiedener Ausdehnung offen so dass man sie als becher- oder glockenförmig bezeichnen kann. Im Innern umschliesst der Choroidealbecher eine, so weit ich es sehen konnte, ganz klare Substanz, welche vorn bisweilen etwas die Choroidea überragt und die ich, obwohl keine weitere Structur erkannt wurde, als innere Retina[1]) anspreche. Vor dieser klar erscheinenden Substanz liegt eine deutlich zellige Masse, Linse, welche den Choroidealbecher ungefähr zu einer Kugel ergänzt. — Durchschnitte durch das Auge gaben mir keine neuen Aufschlüsse, und zeigten bei den in Spiritus erhärteten Exemplaren keine weitere Structur der s. g. inneren Retina. Immerhin lassen aber diese Augen im Bau manche Aehnlichkeit mit denen der Muscheln und Schnecken erkennen.

7. Geschlechtsorgane.

Mit sehr seltenen Ausnahmen sind alle Planarien Zwitter, doch sind die Organe beider Geschlechter von Anfang an, mögen sie auch räumlich sehr nahe liegen, von einander getrennt und münden bei den meisten Seeplanarien, welche Stimpson[1]) dem zu Folge als eine besondere Abtheilung Digonopora zusammenfasst, in zwei deutlich geschiedene Mündungen, einer männlichen vorderen und einer weiblichen hin-

1) Schon Franz Schultze De Planar. vivendi ratione etc. Diss. phil. Berlin 1836. p. 37. 38 erwähnt dieser Substanz als corpus vitreum und Leydig Tafeln zur Vergl. Anatomie. 1stes Heft Tübingen 1864. fol. sagt bei Taf. I. Fig. 2 (Planaria lactea) „der Pigmentbecher des Auges umschliesst einen deutlichen Innenkörper, der durch blassrothen Anflug und streifige Beschaffenheit den Nervenstäben im Auge der Arthropoden entspricht". Aehnliche Angaben macht auch Mecznikow (a. a. O. Bulletin Acad. St. Petersbourg IX. 1865. p. 440. Taf I. Fig. 13. 14) über die Augen von Geodesmus bilineatus.

2) Prodromus descriptionis animalium evertebratorum etc. Pars I. Turbellaria dendrocoela in Proceed. Acad. Nat. Sciences of Philadelphia. 1857. p. 19.

teren aus. Die Lage dieser Geschlechtsöffnungen, wie die Anordnung und Beschaffenheit der Ausführungsgänge und Anhangsdrüsen der Geschlechtsorgane, sind in vielfacher Hinsicht von systematischer Bedeutung; hier berücksichtigen wir nur die allgemeinen Verhältnisse derselben.

Die Eier sowie der Samen entstehen bei unseren Seeplanarien, wie es M. Schultze[1]) in einer wenig beachteten kleinen Abhandlung zuerst angiebt, in besonderen Kapseln, die in zahlloser Menge überall in der Körperhöhle zwischen den Magentaschen und Sagittalmuskeln vertheilt sind und dieselbe so sehr ausfüllen, dass der Körper dadurch ein solides, parenchymatöses Aussehen annimmt. Eier- und Samenkapseln scheinen in demselben Körperraume dicht neben einander vorkommen zu können und bilden sich dort vielleicht aus den oben erwähnten der Bindesubstanz zugerechneten, epithelartigen Zellen. Ob diese Kapseln an ihrer Entstehungsstelle schon in besonderen Schläuchen eingeschlossen sind oder frei in der Körperhöhle liegen, habe ich nicht mit Sicherheit entscheiden können, später sieht man die Eier und die Zoospermien in deutlich eigenwandige verzweigte Canäle eintreten, die in ihren Stämmen als Uterus oder Vas deferers aufzufassen sind und nach den Geschlechtsöffnungen hinführen. In diesen Canälen bemerkte ich jedoch nie Eier- oder Samenkapseln, sondern stets schon die freien, mehr oder weniger fertig gebildeten Eier oder Samenfäden, die jedoch bezüglich haufenartig oder bündelartig zusammenliegen konnten.

Die Eierkapseln, welche bei E. Argus und E. cornuta bis 0,3^{mm} gross werden und dann mit blossem Auge als weissliche Flecke schon am lebenden unverletzten Thier wahrgenommen werden, haben eine deutliche äussere Wand und einen Inhalt von einem oder zwei schon mit fetttropfenhaltigem Dotter versehenen, grösseren Eiern, einer Anzahl kleiner wenig klaren Dotter zeigenden Eier und meistens vielen in einer blassen, feinkörnigen Masse eingebetteten Keimbläschen. In den

1) Bericht über einige im Herbst 1853 an der Küste des Mittelmeers angestellte zootomische Untersuchungen in den Verhandl. d. phys. med. Ges. zu Würzburg. Bd. IV. 1854. p. 222. 223.

noch in den Eierkapseln eingeschlossenen Eiern ist stets das Keimbläschen nebst dem Keimfleck deutlich, während in den ganz reifen Eiern die zahllosen runden Fettkörner des Dotters diese Gebilde oft den Blicken entziehen.

Die gereiften Eier, welche meistens noch haufenartig zusammenliegen, aber von keiner Kapselmembran mehr umschlossen werden, treten in die Zweige des Uterus ein, die mit deutlichen eigenen Wänden versehen sich zwischen den Magentaschen durchdrängen und bei L. tremellaris z. B. schon von Quatrefages[1]) richtig gezeichnet wurden. Diese Zweigkanäle führen endlich in den Uterus selbst, in welchen die Eier bis sie gelegt werden sich anhäufen und nachreifen.

Der Uterus ist nach den Arten sehr verschieden geformt, immer kann man aber einen rechten und einen linken Stamm unterscheiden, die zur Geschlechtsöffnung hinleiten. Bei L. tremellaris vereinigen sich diese beiden Stämme vorn gleich hinter dem Gehirn mit einander und bilden so einen langgezogenen Uterusring, da auch an der Geschlechtsöffnung die beiden Uterusstämme abgesehen von ihrer einfachen Ausmündung mit einander zusammenhängen und bisweilen dort Eier von einem Stamm in den andern übertreten. Bei dieser Art sieht man an der inneren Seite der zarten, aber festen, in vielfachen Falten vorspringenden Uteruswand zerstreut gestellte, sehr lange sich schlängelnde Cilien, wie man sie sonst wohl in den Excretionsorganen (Wassergefässsystemen) mancher Würmer findet.

Der Uterus mündet in das weibliche Geschlechtsatrium, mit dem sehr häufig z. B. bei L. tremellaris auch ein Receptaculum seminis, Samentasche, in Verbindung steht.

In das weibliche Geschlechtsatrium, welches mit einer meistens grossen Oeffnung, der weiblichen Geschlechtsöffnung, nach aussen mündet, führen noch bei allen von mir untersuchten Arten eine grosse Menge langer, verzweigter, Drüsenfäden mit feinkörnigem Inhalt. Diese Drüsenmasse, welche sich in weitem Umkreise an der Bauchseite

---

1) a. a. O. Ann. sc. nat. [3]. IV. Pl. 4. Fig. II^{b}.

um die weibliche Geschlechtsöffnung verbreitet und oft schon dem blossen Auge im lebenden Thier wie eine weissliche, trübe Wolke erscheint, darf man augenscheinlich als eine Eiweissdrüse ansehen, welche die die gelegten Eier umhüllende Eiweissmasse liefert. Diese so auffallende Drüse finde ich bisher nirgends erwähnt; doch scheinen es dieselben Fäden zu sein, welche Osc. Schmidt[1]) an der Samenblase von L. tremellaris als strahlenförmige Muskelfasern anführt.

Die Samenkapseln sind ovale Schläuche, im jugendlichen Zustande mit blassen, runden wie es scheint kernlosen Zellen dicht gefüllt, im fortgeschritteneren Stadium mit einem Inhalt zahlreicher, runder, scharfgekernter Zellen, welche Platz genug zwischen sich lassen die von ihnen ausstrahlenden Bündel von Zoospermien deutlich zu zeigen. Zerreisst man solche Samenkapsel, so bemerkt man an dem umhergestreuten Inhalt, dass die Zoospermien sich aus den Tochterzellen der zuletzt erwähnten scharfgekernten Zellen bilden, und zwar scheint es mir ebenso zu sein wie bei Helix [2]), dass der Kopf der Samenfadens unabhängig vom vergehenden Zellenkerne und wie der Schwanz wesentlich aus dem Zelleninhalte entsteht. Nach den Beobachtungen Kölliker's, de la Valette's[3]) u. A. ist bei vielen Thieren der Kern der Samenzelle direct bei der Bildung des Kopfes des Zoosperms betheidigt. Die von mir untersuchten Planarien waren wenig geeignet diese Frage streng zu entscheiden.

Die Zoospermien bei L. tremellaris haben einen langen (0,034^{mm}) dünnen, geschlängelten vorn fein zugespitzten Kopf, der nach Hinten allmählig in einen kurzen (0,03^{mm}) Schwanz ausläuft. Die Bewegungen dieser Samenfäden geschehen wesentlich durch Schlängelungen des wurmartigen Kopfes, obwohl auch ein Hinundherschlagen des steifen Schwan-

1) Untersuchungen über die Turbellarien von Corfu und Cephalonia in Zeitschr. f. wiss. Zool. XI. 1861. p. 9. Taf. I. Fig. 5.

2) Siehe meine Fortsetzung von Bronn's Thierreich. Bd. III. 2. 1864. p. 1215. Taf. 105. Fig. 5. 6. Helix pomatia.

3) Ueber die Genese der Samenkörper im Archiv f. mik. Anatomie. Bd. III. 1867. p. 263—273. Taf. 14.

zes stattfindet. Quatrefages[1]) beschreibt von derselben Art stecknadelförmige Zoospermien, welche ich nie gesehen habe.

Die Zoospermien von E. argus sind im Ganzen ähnlich den oben beschriebenen, der Kopf ist nur kürzer (0,03^{mm}) und dicker, der Schwanz länger (0,15^{mm}); höchst abweichend dagegen zeigen sich die von E. cornuta. Hier ist der Schwanz sehr lang (0,26^{mm}) der Kopf kurz (0,003^{mm}) und lancettförmig und dadurch ausgezeichnet, dass an seiner Basis jederseits eine sehr feine lange (0,12^{mm}) sich bewegende Geissel abgeht. Den 0,26^{mm} langen Schwanz dieser Zoospermien sah ich sich nicht bewegen und es scheinen allein die Geisseln zu sein, welche die Bewegungen dieser merkwürdigen Zoospermien bedingen.

Aus den Samenkapseln befreit sammeln sich die Zoospermien alsbald massenhaft in den besonders im hinteren Theil des Körpers zahlreichen Zweigen des Vas deferens und geben diesen ein milchweisses Ansehen. Die Zweige, oft vielfältig anastomosirend, sammeln sich endlich auf jeder Körperseite in ein Vas deferens zusammen, welches in die Samenblase, Vesicula seminalis, mündet. Diese blasige Erweiterung der Samengänge ist meistens mit dicken muskulösen Wänden (besonders Längsmuskeln und wenige äussere Ringemuskeln) versehen und flimmert inwendig. Die Samenblase verjüngt sich allmählig in den Penis, der dieselben Muskelschichten wie sie darbietet und in das männliche Geschlechtsatrium zapfenartig vorspringt. Dies Atrium, das auf allen seinen Wänden, also auch auf dem hineinragenden Penis flimmert, mündet mit einer gewöhnlich lippenartigen Oeffnung, der männlichen Geschlechtsöffnung nach aussen, durch welche der Penis, wohl besonders durch Zurückziehen des Atriums hervorgestreckt werden kann,

Bei E. argus ist der Penis Innen mit mehreren scharfen Längsfalten versehen und bei derselben Art mündet in ihn noch eine mit dicken zelligen Wänden versehene Anhangsdrüse, Prostata, welche eine feine körnige Schleimmasse absondert, die ich aber auch bei L. tremellaris, wo diese Drüse fehlt, aus dem Penis fliessen sah.

---

1) a. a. O. Ann. sc. nat. [3]. IV. 1845. Pl. 8. Fig. 6.

Von der durch Osc. Schmidt[1]) bei Süsswasserplanarien entdeckten in die Samenblase führenden s. g. Körnerdrüse, habe ich bei meinen Seeplanarien nichts aufgefunden,

---

Von einem Wassergefässsystem (Excretionsorgan), welches bekanntlich von Osc. Schmidt[2]) bei den Strudelwürmern des Süsswassers aufgefunden und von Vielen bestätigt wurde, habe ich bei den von mir untersuchten Seeplanarien nichts gesehen; doch muss ich erwähnen, dass M. Schultze[3]) ein solches Canalsystem mit schlagenden Wimpern bei Thysanozoon und Leptoplana (Polycelis) beobachtet hat und bei Rhabdocoelen dasselbe in der Nähe des hinteren Körperendes mit einer einfachen, nicht contractilen Oeffnung nach Aussen münden sah[4]). Das von Blanchard[5]) bei Proceros velutinus von Genua beschriebene, fein verzweigte, von einem um dem Gehirn befindlichem Sinus (Herz) ausgehende Blutgefässsystem, muss ich nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse für eine durch die von ihm angewandte Injection hervorgerufene Täuschung ansehen.

III. Entwicklungsgeschichte.

Während die rhabdocoelen Planarien sich alle ohne Metamorphose aus dem Ei zu entwickeln scheinen, wie die Beobachtungen von

---

1) Die dendrocölen Strudelwürmer aus der Umgebung von Gratz in Zeitschr. f. wiss. Zool. X. 1859. p. 29. Taf. IV. Fig. 4. n.

2) Die rhabdacoelen Strudelwürmer des süssen Wassers. Jena. 1848. 8. p. 12—14.

3) a. a. O. Verhandl. med. Ges. zu Würzburg IV. 1854. p. 223.

4) In Zoologische Skizzen in Zeitschr. f. wiss. Zool IV. 1852. p. 187. — Ebenso giebt es auch Leydig an (Zoologisches im Archiv f. Anat. u. Physiol. 1854. p. 284. Taf. XI. Fig. 1.)

5) Recherches sur l'organisation des Vers in Ann. des Sc. nat. [3]. Zoolog. VIII. 1847. p. 274. Pl. 9. Fig. 1.

Focke[1]) Osc. Schmidt[2]), van Beneden[3]) u. A. zeigen und darin nach den Untersuchungen von J. R. Johnson[4]), Baer[5]), Oersted[6]), Siebold[7]) und Knappert[8]) mit den Dendrocoelen des Süsswassers übereinstimmen, kennt man von den Dendrocoelen des Meeres durch die Arbeiten Dalyell's[9]), Girard's[10]), Joh. Müller's[11]) und Alex. Agas-

---

1) Planaria [Mesostomum] Ehrenbergii in den Annalen d. Wiener Museums d. Naturgesch. I. 1836. p. 201—202. Taf. XVII.

2) Die rhabdocoelen Strudelwürmer des Süssen Wassers. Jena 1848. 8. p. 17—20.

3) Recherches s. l. faune littorale de Belgique. Turbellariés. in Mem. de l'Acad. d. Sc. de Bruxelles. XXXII. 1860. p. 46. 47.

4) On the genus Planaria in Philos. Transact. Roy. Soc. London. 1822. p. 437.

5) Ueber Planarien in seinen Beiträgen zur Kenntniss der niederen Thiere in Nova Acta Ac. Leop. Carolinae Nat. Cur. Tom. XIII. Pars II. 1827. 4. p. 720.

6) Entwurf einer systematischen Eintheilung der Plattwürmer. Kopenhagen 1844. 8°. p. 21.

7) Ueber die Dotterkugeln der Planarien. Monatsbericht der Berlin. Akad. 1841. p. 83.

8) Bijdragen tot de ontwikkelings-geschiedenis der Zoetwater-Planarien in Natuurk. Verhand. uitgegeven door het Provinciaal Utrechtsch Genootschap van Kunsten en Wetenschapen. Utrecht 1865. 4°. und Embryogénie des Planaires d'Eau douce communiqué par J. van der Hoeven in Archives Neerlandaises des Sc. exactes I. 1866. p. 272.

9) Powers of the Creator. II. London 1853. 4. p. 99.100. Pl. XV. Fig. 1—3.

10) On the Embryology of Planariae in Proceed. Amer. Assoc. 2 Meet. held at Cambridge. 1849. p. 398—402. — On the development of Planocera elliptica in Proceed. Boston Soc. Nat. Hist. III. 1850. p. 348. — Researches upon Nemerteans and Planarians I. Embryonic Development of Planocera elliptica in Jour. Acad. Nat. Sciences of Philadelphia. [N. S.] II. 1854. 4°. p. 307 auch separat erschienen Philadelphia 1854. 4°.

11) Ueber eine eigenthümliche Wurmlarve aus der Classe der Turbellarien und aus der Familie der Planarien im Archiv f. Anat. u. Physiol. 1850. p. 485—500. Taf. XII. XIII. (Polycelis Ehrb) und Ueber verschiedene Formen von Seethieren a. e. a. O. 1854. p. 75 Taf. IV. Fig. 1. (Larve von Stylochus).

siz[1]) bisher, mit Ausnahme der wenig oder garnicht beachteten Angaben Dalyell's[2]) über seine Planaria flexilis (Leptoplana tremellaris), nur eine Entwicklung mit einer mehr oder weniger ausgebildeten Metamorphose. Leptoplana tremellaris, deren Entwicklung ich genau verfolgen konnte, lieferte, wie aus den angeführten Mittheilungen von Dalyell schon hervorgeht, ein ausgezeichnetes Beispiel einer einfachen Ausbildung des Embryos ohne alle Metamorphose.

Die Begattung habe ich nicht beobachtet, wohl aber das Eierlegen, wobei die Thiere ruhig auf Wasserpflanzen oder an der Wand ihrer Aufbewahrungsgefässe sitzen und wenn sie nicht gestört werden eine grosse Menge, Hunderte, von Eiern aus der weiblichen Geschlechtsöffnung hervorquellen lassen, die sich unter dem Thier zu einer Lage ausbreiten. Jedes Ei ist von einer dicken, nicht enganliegenden Hülle von Eiweiss, das von der Eiweissdrüse abgesondert wird, umgeben, mittelst der die gelegten Eier an einanderkleben und so meistens längliche Eiweissplatten herstellen, wie sie Dalyell schon beschreibt, in deren kugeligen, in einer Schicht gelegenen Hohlräumen die Eier sich befinden.

Diese Eierplatten haben grosse Aehnlichkeit mit denen mancher Nacktschnecken.

Zuerst gehen die Eiweisshüllen, die jedem Ei angehören, continuirlich in einander über, aber wenn die Embryonen sich der Reife näheren, trennen sie sich häufig theilweise von einander und zeigen sich als niedrige sechsseitige Säulen, deren Inneres kugelig ausgehöhlt ist. Auf der Innenseite dieser Aushöhlung springen eine grosse Menge feiner Linien scharf vor, welche gewöhnlich kreisförmige oder rundliche Maschenräume bilden.

Im Innern dieser Hohlräume, umgeben von einer klaren Flüssigkeit, schwimmen die kugeligen 0,18—0,21^{mm} grossen Eier, an denen man ein Keimbläschen, Eikern, als helle Stelle zwischen den dunkeln,

---

1) On the Young Stages of a few Annelids in Annals of the Lyceum of Nat. Hist. of Newyork VIII. 1866. p. 308. Pl. VI. Fig. 1. 2. (Planaria angulata mit Larven mit Körperringeln).

2) a. a. O. II. 1853. p. 103. 104. Pl. XIV. Fig. 20—26.

fettartigen Dotterkügelchen, aber keinen Keimfleck mehr bemerkt. Die Eier sind von einer scharfen Linie begränzt, welche mir jedoch nicht als eine besonders darstellbare Membran, sondern nur als die äussere Grenze des die Dotterkügelchen vereinigenden Liquor vitelli erschienen ist.

Sofort, nachdem es gelegt ist, beginnt das Ei den Theilungs- oder Furchungs-Process. Zuerst wird dabei der Eikern oval, streckt sich in die Länge und theilt sich zuletzt in zwei Kerne, währenddess das Ei auch länglich geworden ist und durch eine Ringfurche sich endlich in zwei Dotterkugeln spaltet. Dieselbe Theilung wiederholt sich bei diesen beiden Kugeln und nach etwa sechs oder acht Stunden besteht das Ei aus vier gleichen, neben einanderliegenden, sich gegenseitig abplattenden, kernhaltigen Dotterkugeln. Während dieser Vorgänge sind ein oder ein paar Richtungs- oder Polbläschen aus der Dotterflüssigkeit ausgetreten.

Aus jeder der vier Dotterkugeln erhebt sich nun, wie man in der Seitenlage deutlich sieht, als Auswuchs oder Knospe eine sich allmählig abschnürende kleine Dotterkugel, welche zu Anfang blass und feinkörnig ist, später aber besonders dunkele Dotterkörner enthält und einen Kern mit Deutlichkeit nie erkennen lässt. Zwölf Stunden nach dem Gelegtwerden bestehen die Eier demnach aus vier grossen und vier kleinen auf den ersteren liegenden Dotterkugeln.

Die kleinen Kugeln theilen sich nun alsbald und setzen diesen Process mehrere Male fort, sodass am zweiten Tage die vier grossen Dotterkugeln auf einer Seite von einer Schicht kleiner Kugeln völlig bedeckt sind. Nun spaltet sich auch eine der grossen Kugeln in kleinere und, während die kleinen Dotterkugeln sich immer weiter theilen, umwachsen sie die Ueberreste der grossen rund herum, sodass diese (4ter Tag) zuletzt als eckige, fettartig aussehende Massen im Centrum des nun wesentlich aus kleinen runden Dottermassen bestehenden Eies erscheinen.

Diese kleinen Dotterkugeln, welche die peripherische Schicht des Embryos bilden, setzen die Theilung weiter fort, verlieren ihr dunkles, fettartiges Aussehen und stellen zuletzt (5ter bis 6ter Tag) eine Schicht

einer feinkörnigen, blassen, mit wenigen runden Fetttröpfchen durchsetzten Substanz dar, welche die Reste der grossen, in zahlreiche grössere und kleinere, fettähnliche Massen von eckigen Formen zerfallenen, Dotterkugeln umschliesst. Die Embryonen von dieser Ausbildung, welche schon eine ziemlich viel bedeutendere Grösse, wie die des ursprünglichen Eies, erreicht haben und die Eiweisshülle fast ausfüllen, beginnen nun zu rotiren (5ter Tag) und man entdeckt auf dem Cuticula-artigen scharfen äusseren Contour der peripherischen Schicht ein dichtes Kleid, feiner, kurzer Cilien (6 bis 7ter Tag).

Die Reste der grossen Dotterkugeln, scheinen allmählig als Nahrung verbraucht zu werden und zuletzt im Darminhalt zu vergehen, während aus der peripherischen, feinkörnigen Schicht die Körper- und Darmwand wie alle übrigen Organe sich herausbilden.

Während sich die Reste der grossen Dotterkugeln zertheilen und zerkleineren, trennt sich (8ter Tag) die feinkörnige, peripherische Masse in zwei Schichten, eine zu Anfang sehr dünne äussere, die äussere Haut, und eine mächtige innere. Die äussere Haut, deren Cilien sich jetzt sehr verlängern, wächst rasch in die Dicke und lässt im Innern schon deutlich die Stäbchen erkennen, die Reste der grossen Dotterkugeln ordnen sich mit gewisser Regelmässigkeit, die Form des Darmtractus darstellend und in der feinkörnigen, peripherischen Masse erkennt man bald (11ter Tag) ein, dann zwei Paare von Augen und gleich darauf auch die beiden Gehirnganglien.

In dem folgenden Stadium (12ter Tag), wo die Hirnganglien sich sehr deutlich zeigen und jedes nach Vorn zur äusseren Haut einen Ausläufer schickt, haben sich die Reste der grossen Dotterkugeln sehr vermindert. Scharf tritt jetzt der, besonders in der Seitenansicht auffällige, Rüssel hervor und auf der äusseren Haut bemerkt man zwei Paare von symetrisch gestellten Tasthaaren.

Der Embryo füllt nun seine Eiweisshülle völlig aus, macht die lebhaftesten Contractionen mit seiner s. g. feinkörnigen, peripherischen Schicht und rasche Rotationsbewegungen mittelst seines Kleides langer Cilien. Die Eiweisshüllen der einzelnen Embryonen trennen sich nun

etwas von einander und der Embryo zerreisst dieselben endlich (13ter oder 14ter Tag), wobei sie sich nach den ringförmigen Linien an ihrer Innenfläche zu spalten pflegen.

Der freie Embryo streckt sich sofort in die Länge (0,3^{mm}) und schwimmt sehr lebhaft umher. Die Reste der grossen Dotterkugeln, die nun allmählig in rundliche, fettähnliche Massen zerfallen, zeigen die Lage und Form des Darmtractus und haben auf ihren freien Rändern Haufen von gelben und dunklen Körnchen, welche augenscheinlich die aus der feinkörnigen Masse hervorgehende Darmwand bilden. Das Gehirn ist in seiner Form weiter ausgebildet; die Zahl der völlig symetrisch gestellten Tasthaare ist vermehrt.

In den folgenden Tagen schwinden die Reste der grossen Dotterkugeln im Darminhalte ganz und die dunkelkörnige Darmwand tritt immer deutlicher hervor. Die Zahl der Magentaschen vermehrt sich und zeigt sich, wenn das Thier, wie es oft geschieht, den Darm ganz mit Wasser anfüllt, sehr klar.

Im weiteren Verlauf, wobei das nun seiner Mutter schon völlig gleichende, obwohl noch immer nur zwei Paar Augen besitzende Junge, bedeutend wächst, bildet sich das Gehirn weiter aus und zeigt mehrere von ihm abgehende Nerven. Zugleich sieht man den Rüssel schon oft vorgestreckt.

Bis zum 23sten Tage (am 10ten des freien Embryos) konnte ich die Jungen (0,6^{mm} lang) verfolgen, ohne dass in ihren inneren Bau sich merkliche Veränderungen zeigten; dann musste leider die Beobachtung abgebrochen werden, ohne dass sich von Geschlechtsorganen eine Spur bisdahin gezeigt hatte. Doch scheinen dieselben auch erst sehr spät aufzutreten, da ich selbst bei einem 10^{mm} langen Exemplar der L. tremellaris noch nichts von ihnen auffinden konnte.

Erklärung der Tafeln.

Bedeutung der Buchstaben.

o	äusserer Mund.
v	Magen.
v′	Magentaschen.
v″	mediane vordere Magentasche.
gc	Gehirnganglien.
n	Nerven.
n′	Seitennerven.
pr	Rüssel.
t	Hoden (Samenkapseln).
ov	Eierstöcke (Eierkapseln.)
ut	Uterus.
gal	Eiweissdrüse.
rs	Samentasche
fem	weibliche Geschlechtsöffnung.
vd	Vas deferens.
vs	Vesicula seminalis.
p	Penis.
acc	accessorische Drüse (Prostata).
mas	männliche Geschlechtsöffnung.
T	Pseudotentakeln.
oc	Augen.
re	äussere Retina.
ri	innere Retina.
l	Linse oder Cornea.
ch	Choroidea.
m	Muskeln.
mc	Ringmuskeln.
ml	Längsmuskeln.
ms	Sagittalmuskeln.
h	äussere Haut.
mb	Membrana basilaris.
c	Cuticula.
w	räthselhaftes Organ.
x	tiefe Hautfalte.
y	Zellen der Bindesubstanz.
z	Stäbchen der Haut.
α	räthselhaftes, feinkörniges Organ am Gehirn.
β	Ganglienschicht des Gehirns.
γ	Ganglien der Augen oder verschmolzene äussere Retinen.
S.	Saugnapf.

Taf. I.

Fig. 1. Leptoplana tremellaris O. F. Müll. Von der Bauchseite. Viele der Eier- und Samenkapseln zwischen den Magentaschen sind der Deutlichkeit wegen weggelassen. Natürliche Grösse 20mm.

2. Querschnitt ebendaher durch das Gehirn. Hoden und Eierstöcke, wie Bindesubstanz, sind ebenso wie in den folgenden Schnitten weggelassen.

3. Längsschnitt ebendaher, fast der Medianlinie folgend. An den meisten Stellen ist die äussere Haut weggelassen.

Fig. 4. Querschnitt ebendaher, etwa durch die Körpermitte, aber nicht ganz durch den äusseren Mund.
5. Querschnitt durch die Körperwand bei starker Vergrösserung. An dieser Stelle fehlt die innere Schicht der Längs- und Diagonalmuskeln.
6. Eierkapsel ebendaher
7. Zoospermien ebendaher, a reif, b, c, d in verschiedenen Entwicklungsstufen aus der Samenkapsel.
8. Zoospermie von Eurylepta Argus Quat.
9. Zoospermien von Eurylepta cornuta O. F. Müll.

Taf. II.

1. Eurylepta Argus Quat. Von der Bauchseite. Magentaschen nur angedeutet, Eier- und Samenkapseln weggelassen. Nat. Grösse 10^{mm}.
2. Eurylepta cornuta O. F. Müll. Von der Rückenseite um die Magenverzweigung zu zeigen. Nat. Grösse 20^{mm}.
3. Dieselbe von der Bauchseite, um die Geschlechtsorgane zu zeigen; Magen und Magentaschen sind weggelassen.
4. Gehirn und Augen von Eurylepta cornuta.
5. Querschnitt der Körperwand ebendaher, bei sehr starker Vergrösserung.
6. Gehirn und Augen von Leptoplana tremellaris.
7. Auge ebendaher. Natürliche Grösse $0{,}05^{mm}$.
8. Räthselhaftes Thier, das in den Magentaschen von Leptoplana tremellaris oft in grosser Menge vorkommt, $0{,}135^{mm}$ lang, $0{,}03^{mm}$ breit.
9. Eingekapseltes Distoma ebendaher. Kapsel $0{,}15^{mm}$ gross.
10. Gregarine ebendaher $0{,}3^{mm}$ lang.
11. Gregarine ebendaher, $0{,}27^{mm}$ lang.

Taf. III.

Entwicklung von Leptoplana tremellaris.

Fig. 1—11. Furchungsstadien.
12. Embryo, mit Cilienbekleidung.
13. Die äussere Haut ist deutlich.
14. In derselben treten die Stäbchen auf und die Augen sind gebildet.
15. Gehirn und Rüssel treten hervor.
16. Derselbe Embryo von der Seite.

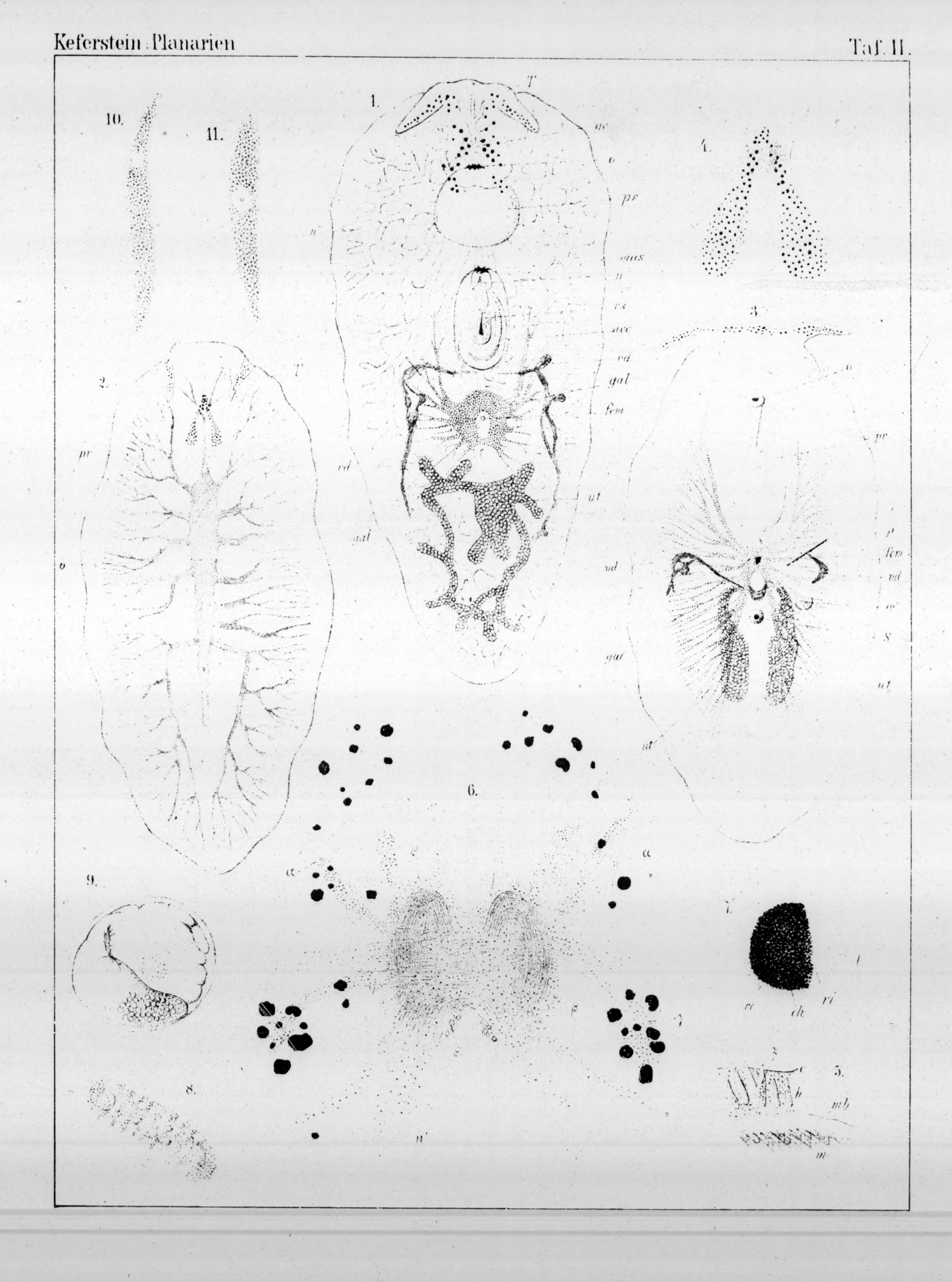
Fig. 17. Aehnlicher Embryo mit seiner ihn umgebenden Eiweisshülle, an der man an der Innenseite die Falten im optischen Querschnitt sieht.

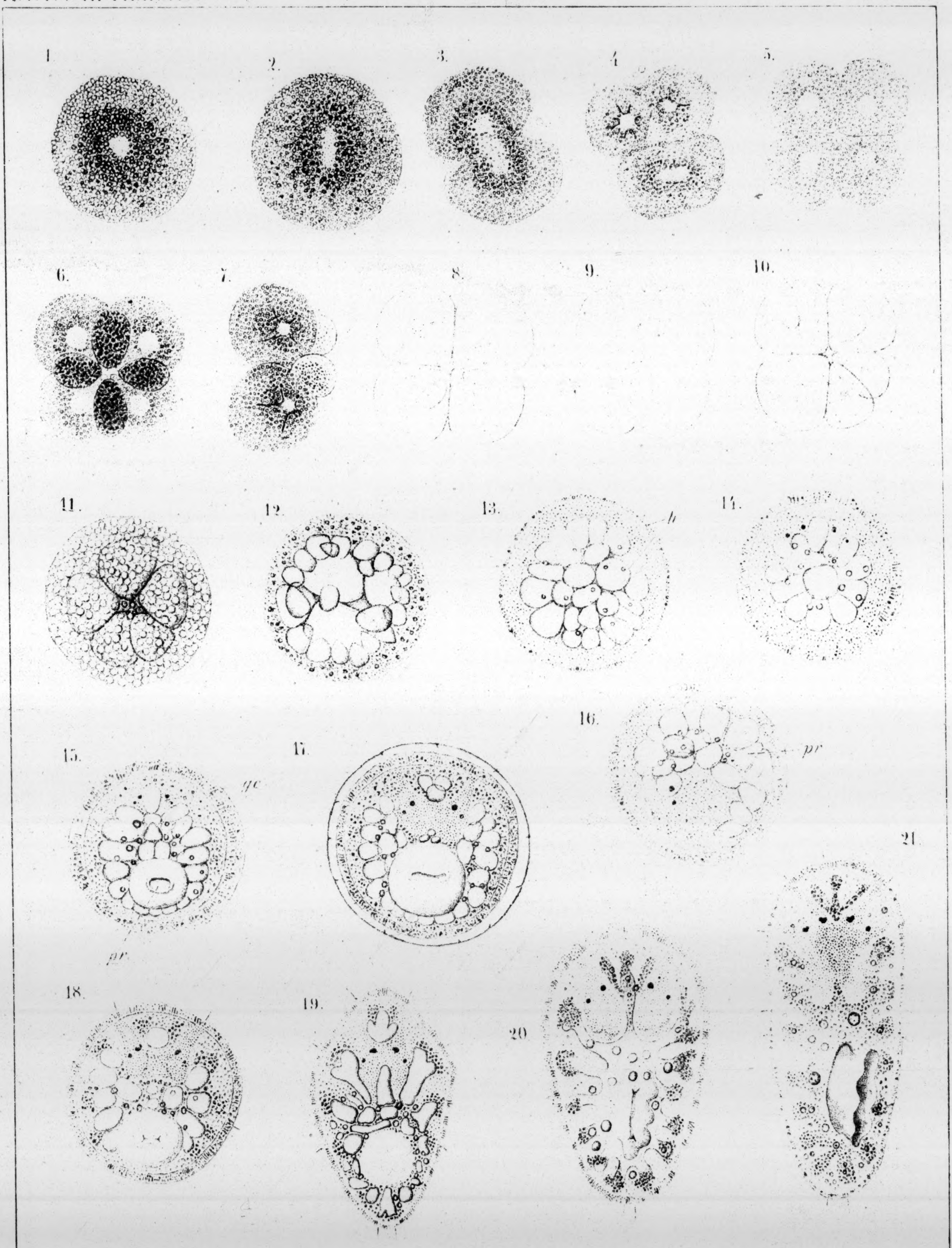
18. Aehnlicher Embryo mit Tasthaaren.

19. Freischwimmendes Junges.

20. Ebensolches, welches seine Magentaschen mit Wasser gefüllt hat, wodurch diese sehr deutlich werden.

21. Weiter ausgebildetes Junges mit ausgestrecktem Rüssel.


1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
T
oc
o
pr
n
mas
vs
acc
vd
gal
fem
ut
S
p
mb
m
ch
rc
ri
α


1.
2.
3.
4
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
12.
13.
h
14.
15.
gc
pr.
16.
pr
17.
18.
19.
20
21.

Neue Untersuchungen über den elektrisirten Sauerstoff.

Von

Dr. G. Meissner.

(Mit zwei lithographirten Tafeln).

Der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften überreicht am 7. August 1869.

I.

Der elektrisirte Sauerstoff.

Vor ungefähr sieben Jahren habe ich in einer Schrift, die den Titel führt „Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover. Hahn. 1863", Beobachtungen veröffentlicht über die Veränderungen, welche der Sauerstoff beim Elektrisiren — unter dem Einfluss elektrischer Spannung — erleidet. Die Ergebnisse jener Versuche führten unter Anderm zu dem Schluss, dass unter der Einwirkung elektrischer Spannung neben dem Ozon ein zweiter Zustand des Sauerstoffs oder eine zweite Sauerstoffmodification entsteht, welche vor Allem dadurch ausgezeichnet und characterisirt ist, dass sie, nachdem das Ozon durch gewisse oxydirbare Substanzen absorbirt ist, den Wasserdampf ohne Mithülfe einer Temperaturerniedrigung zu Nebelbläschen zu condensiren vermag. Diese meine Behauptung, dass die von mir sogenannten Atmizon- oder Antozon-Nebel nur aus elektrisirtem Sauerstoff und Wasser bestehen, durch Versuche zu begründen, welche, mit besseren Hülfsmitteln angestellt, einwurfsfreier sind, als die früheren, war der Ausgangspunkt der zunächst hier mitzutheilenden Untersuchungen.

Der einfache Versuch, um dessen nähere Analyse es sich handelt, war dieser: Sauerstoff wird durch eine Siemens'sche oder von Babo'sche Elektrisirungs-Röhre geleitet, daselbst der Einwirkung der Elektricität (in später näher zu erörternder Weise) unterworfen, darauf durch eine Vorlage mit concentrirter Jodkaliumlösung geführt, wo sämmtliches Ozon

absorbirt wird, endlich durch eine Vorlage mit Wasser: das aus dem Wasser hervortretende Gas bildet über demselben einen dichten weissen Nebel, welcher in geringerm Masse sich schon über der Jodkaliumlösung zeigen kann, um so leichter und stärker je weniger concentrirt diese Salzlösung ist, und je günstiger die Bedingungen zur Erzeugung des elektrisirten Sauerstoffs sind. Ich will beweisen, dass diese Nebel nur aus elektrisirtem Sauerstoff und Wasser bestehen und werde zu dem Zweck folgende einzelne Beweise zu liefern suchen: 1) Den Beweis, dass bei der in Rede stehenden Erscheinung kein anderes Gas ausser Sauerstoff, speciell kein Stickstoff, kein Chlor, kein Wasserstoff, keine Kohlensäure in irgend einer Weise betheiligt ist. 2) Den Beweis, dass da, wo die Elektrisirung des Sauerstoffs stattfindet, kein Wasserdampf zugegen zu sein braucht, damit jene Erscheinung unter genannten Umständen eintritt. 3) Den Beweis, dass das zur Absorption des Ozons angewendete Jodkalium in keiner andern Weise beim Auftreten der in Rede stehenden Erscheinung betheiligt ist, als eben durch die Aufnahme, die Entfernung des Ozons aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom.

Der Apparat, mit Hülfe dessen sich zunächst der erste dieser drei Beweise führen lässt, besteht aus zwei Hauptheilen, welche in Fig. I und II abgebildet sind, und von denen der erste dazu bestimmt ist, chemisch reinen Sauerstoff zu liefern, der zweite, nach vorheriger vollständiger Evacuation diesen Sauerstoff aufzunehmen, der darin elektrisirt und analysirt wird.

Die erste Uförmige Glasröhre A in Fig. I ist ursprünglich ganz gefüllt mit Schwefelsäure-haltigem destillirten Wasser, welches zur Elektrolyse mittelst der in die beiden Schenkel eingeschmolzenen Platinelektroden bestimmt ist. An diese Röhre A schliesst sich nach Rechts in alsbald näher anzugebender Weise der Theil BCD des Apparats, welcher aus einem Stücke böhmischer Glasröhre besteht und in dem ersten Uförmig gebogenen Stück B mit Glasperlen und reinem Schwefelsäurehydrat gefüllt ist, in C oxydirte Kupferspähne enthält, in D wiederum mit Glasperlen und reiner Schwefelsäure gefüllt ist. Die an D sich anschliessende horizontale, ungefähr 1 Fuss lange Röhre E enthält zwischen

Asbestpfropfen an beiden Enden eingeschlossen 12—15 Grms. wasserfreier Phosphorsäure. Der in A elektrolytisch entwickelte Sauerstoff wird, nachdem er die Röhren B, C, D, E passirt hat, unter Vermittlung des sogleich zu beschreibenden Schlussventils F in dem etwas über 500 CC. fassenden Recipienten R über Quecksilber aufgesammelt.

Das Quecksilberventil F ist folgendermassen construirt. Die von der Phosphorsäureröhre ausgehende Uförmige Röhre durchbohrt einen Kork, um welchen die weite Glasröhre b Quecksilber-dicht befestigt ist. Die Röhre a ist oberhalb des Korks Uförmig zurückgebogen, so dass ihr offenes Ende vertical abwärts gerichtet ist und in das in die weite Röhre b eingefüllte Quecksilber taucht, resp. tauchen kann. Das Niveau des Quecksilbers in b ist nämlich dadurch veränderlich gemacht, dass die Glasröhre c durch den Kork geführt ist, die ihrerseits mittelst des Kautschukschlauchs d mit der oben offenen Glasröhre e communicirt, welche, wie es der Schlauch d gestattet, an einem Stativ gehoben und gesenkt werden kann. Man hat auf diese Weise ein veränderliches Quecksilberventil, wie ich es nennen will, welches gestattet, das Niveau des Quecksilbers in b höher und tiefer zu stellen, so dass das offene, abwärts gerichtete Ende von a entweder über dem Quecksilber sich befindet oder eintauchend durch dasselbe für höhern oder geringern Druck abgesperrt ist. Zur Weiterleitung des aus a sei es über oder unter dem Quecksilber ausströmenden Gases wird die mit passend gebogener Gasleitungsröhre durch Anschmelzen versehene Glocke f in die weite Röhre b bis auf den Korkboden, also in das Quecksilber eingesetzt. Diese Einrichtung gewährt die Vortheile, dass bei der unvermeidlichen Starrheit und Unbeweglichkeit des Apparats bis zum Ventil die schliessliche Ausmündung zur Weiterleitung des Sauerstoffs beweglich ist, indem die Glocke f nicht nur drehbar sondern auch um Weniges in horizontalen Richtungen hin und her verschiebbar ist, und dass der ganze Apparat bei der Ausmündung von a durch Quecksilber abgesperrt werden kann, so dass, auch wenn die Glocke mit dem Gasleitungsrohr entfernt oder mit einer andern vertauscht wird, niemals atmosphärische Luft durch a eindringen kann.

Die Verbindung der Wasserzersetzungsröhre A und des Röhrenstücks

B ist hergestellt durch die gebogene Glasröhre g, welche beiderseits eingeschliffen ist. Da aber die Umstände es mit sich bringen, dass innerhalb des Apparats ein bis um mehre Centimeter Quecksilber den Atmosphärendruck übertreffender Druck herrscht, so werden die eingeschliffenen Verbindunden dadurch gesichert, dass über der Mutter des Schliffs sich die Glasröhre zu einer Halbkugel erweitert, die mit einem Kitt oder mit Siegelwachs ausgefüllt wird, wie aus der Abbildung verständlich sein wird. In der gleichen Weise ist die Phosphorsäureröhre E mit D verbunden, so wie auch das Verbindungsrohr h zu dem sogleich noch zu erörternden Quecksilberventil auf der Wasserstoffseite.

Soll nämlich der in A entwickelte Sauerstoff vor Verunreinigung mit Stickstoff bewahrt bleiben, so muss auch die Wasserstoffseite des Apparats, links, durch Quecksilber und zwar natürlich dauernd abgesperrt sein; zu dem Zweck mündet die den Wasserstoff ableitende Röhre h in die weitere Röhre i unter Quecksilber aus. Diese Einrichtung ist aber auch noch aus einem andern Grunde erforderlich, welcher zugleich wieder jene Veränderlichkeit des Quecksilberventils als sehr nützlich erheischt. Da nämlich der Sauerstoff sowohl in B den Druck einer Schwefelsäuresäule, als auch namentlich beim Eintritt in den Recipienten R stets den Druck einer nicht unbeträchtlichen Quecksilbersäule zu überwinden hat, so würde, wenn der nach der andern Seite entweichende Wasserstoff keinen entsprechenden Widerstand fände, das Wasser in A einen sehr ungleichen Stand in beiden Schenkeln einnehmen und es leicht dahin kommen können, dass dasselbe aus dem Schenkel der positiven Elektrode ganz verdrängt würde. Soll, wie es für alle Fälle gut ist, das der Elektrolyse unterworfene Wasser in beiden Schenkeln von A (unter Schwankungen in Folge der Ungleichheit der beiderseits entwickelten Gasvolumina) nahezu gleich hoch stehen, so muss der Wasserstoff stets nahezu denselben Druck zu überwinden haben, wie der Sauerstoff. Nun ist zwar die Einrichtung getroffen, dass wenn der Sauerstoff in den anfänglich mit Quecksilber gefüllten Recipienten R einströmt, die daraus verdrängten 500 CC. Quecksilber sich nicht in der Wanne ansammeln, was eine zu bedeutende Drucksteigerung bedingt haben würde, sondern durch den in gewisser

Höhe über dem Boden der Wanne angebrachten Stahlhahn r wieder abfliessen; dennoch aber lässt sich der Druck, unter dem der Sauerstoff den Apparat verlässt, nicht so constant halten, wie es zur Vermeidung bedenklicher Schwankungen im Niveau des Wassers in den beiden Schenkeln von A nothwendig sein würde, wenn nicht das veränderliche Quecksilberventil G gerade so eingerichtet, wie das auf der andern Seite des Apparats angebrachte, mit der grössten Leichtigkeit durch Heben und Senken der Röhre K eine genaue Accomodation ermöglichte.

Die drei Abtheilungen B, C und D bestehen, wie gesagt, aus einem Stück, zur Sparung von Verbindungsstellen, und da das in C befindliche Kupferoxyd dauernd im schwachen Glühen erhalten werden muss, um der durch Diffusion oder etwa auch durch mechanisches Herüberreissen von Gasblasen in den Sauerstoffstrom gelangten Wasserstoff wegzunehmen, sowie auch um bei der Elektrolyse erzeugtes Ozon und — wie angenommen wird — Wasserstoffsuperoxyddampf zu zerstören, so musste C aus böhmischem Glase, wie angegeben, bestehen. Die saubere Füllung von B C D erfordert einige Geschicklichkeit und geschieht in der Weise, dass blanke (nachher im Sauerstoffstrom zu oxydirende) Kupferdrehspähne in C eingefüllt werden, bevor die letzte der beiden Uförmigen Biegungen B und D gemacht wird; die Glasperlen sind dann leicht durch die angeschliffenen Hälse einzufüllen, D wird darauf zuerst mit Schwefelsäure ausgespült und zur vollständigen Benetzung der Perlen gefüllt. Die Füllung von B zuletzt muss unter vorsichtigem Neigen der Röhre geschehen, damit keine Schwefelsäure an das Kupfer gelangt, was aber ganz vollständig vermieden werden kann; in diesem zuletzt gefüllten Theil der Röhre bleibt unvermeidlich aber auch als ganz nützlich mehr Schwefelsäure zurück, als zum Benetzen der Perlen nöthig ist, so dass man gut thut, diesen Theil der Röhre, welcher nun grosse Quantitäten Wasserdampf absorbiren kann, als nächsten auf den Gasentwicklungsapparat folgen zu lassen. Die Schwefelsäure in dieser Röhre zeigt ausserdem in erwünschter Weise unter allen Umständen den Gang des Gasstroms.

Es ist nun endlich noch die Bedeutung der feinen von g aus abgehenden Glasröhre l zu erörtern. Wie ich bereits oben angab ist an-

fänglich, nachdem der ganze Apparat zusammengesetzt ist, die 44 CC fassende Wasserzersetzungsröhre A ganz gefüllt mit dem mit Schwefelsäure angesäuerten destillirten Wasser; es wird nun von l aus Sauerstoff, aus reinem chlorsauren Kali entwickelt und — zur Schonung des beschriebenen Trockenapparats — bereits getrocknet, anhaltend durch den Apparat geleitet, natürlich unter Absperrung der atmosphärischen Luft durch das Quecksilberventil F, so dass also der ganze Apparat, mit einziger Ausnahme des kleinen Stücks h (auf der Wasserstoffseite) durch auf gewöhnlichem chemischen Wege entwickelten Sauerstoff gründlich ausgewaschen wird. Nachdem darauf noch in leicht übersehbarer Weise der ganze Apparat auf seine völlige Dichtigkeit geprüft ist, wird die Röhre l zugeschmolzen, ist aber deshalb von ziemlicher Länge, damit man sie bequem wieder öffnen und, wenn eine neue Füllung nothwendig ist, unter Verschluss des Ventils F und Wegnahme des Ventils G durch h wieder Wasser in die Wasserzersetzungsröhre einsaugen und darauf den Apparat wieder mit chemisch erzeugtem Sauerstoff auswaschen kann.

Ist nun l zugeschmolzen, so werden von den 44 CC. angesäuerten Wassers in A zuerst circa 24 CC. elektrolysirt lediglich zum Zweck der weitern Reinigung des Apparats also ohne den dabei entwickelten Sauerstoff schon zum Versuch zu benutzen. Dabei werden ungefähr 15 Liter elektrolytischen Sauerstoffs nach der einen Seite durch den Apparat getrieben, der daselbst schon vorher mit chemisch entwickeltem Sauerstoff anhaltend gewaschen war, während nach der andern Seite das doppelte Volum Wasserstoff den Apparat verlässt. Die nach dieser vorgängigen Elektrolyse in A zurückbleibenden 20 CC. Wasser reichen aus zur Lieferung des Sauerstoffs zu vielen Versuchen, deren jeder nicht einmal 500 CC. erfordert, und der fortan durch das Quecksilberventil F den Apparat verlassende Sauerstoff ist *chemisch rein*, wenigstens so rein, wie er durch bisher angewendete Apparate, welche sämmtlich Eintritt von atmosphärischer Luft durch Diffusion zulassen, noch nicht dargestellt worden ist: denn der an beiden Seiten dauernd durch Quecksilber abgesperrte Apparat, im Uebrigen absolut dicht, nur durch Glas begränzt und zur Sicherung der Verbindungsstellen mit Siegellack oder Siegelwachs

daselbst verschlossen, gestattet der atmosphärischen Luft durchaus keinen Eintritt, der kaum 100 CC. betragende mit Gas erfüllte Raum in den Röhren B, C, D, E kann nachdem zuerst viele Liter chemisch entwickelten Sauerstoffs, darauf noch 15 Liter elektrolytischen Sauerstoffs denselben passirt haben, keinen Stickstoff mehr enthalten, ebensowenig das Wasser in A. Dass der den Apparat verlassende Sauerstoffstrom keinen Wasserstoff mehr mit sich führen kann, versteht sich nach der oben angegebenen Einrichtung (C) ebenfalls von selbst. Nur mit Bezug auf die Kohlensäure könnte man einen Verdacht hegen; da nämlich die eingeschliffenen Verbindungsstellen, mit denen A und B aneinandergefügt sind etwas Fett (eine Mischung von Wachs und Knochenöl) erfordern, so kann man befürchten, dass das an der positiven Elektrode in geringer Menge erzeugte Ozon, bevor es in C zerstört wird, durch Oxydation ein Wenig Kohlensäure erzeugt. Es hätte darauf bei Construction des Apparats durch Einschaltung eines Absorbens allerdings Rücksicht genommen werden können; da dies in der That nicht geschehen ist, so will ich besagten Fehler als vorhanden anerkennen und den Beweis, dass die Kohlensäure ganz gleichgültig ist für das, um was es sich handelt, durch einen spätern Versuch beibringen. Es ist überhaupt bei weitem der wesentliche Zweck der jetzt in Rede stehenden Versuchsvorrichtungen vor Allem die Gegenwart des Stickstoffs auszuschliessen.

Der Recipient R., in welchem der in vorstehend beschriebener Weise dagestellte reine Sauerstoff aufgesammelt wird, kann mittelst des sogleich zu beschreibenden zweiten Theils der ganzen Vorrichtnug in Verbindung mit der Luftpumpe gesetzt, und durch dieselbe Quecksilber aus der Wanne bis in den Hahn M hinauf gesaugt werden. Der Hahn M ist ein an den Recipienten angeschmolzener Geissler'scher Glashahn.

Den zweiten Theil der Versuchsvorrichtung sammt zugehörigem Recipienten R habe ich in zwei Exemplaren construirt mit den Unterschieden allein, dass in dem einen Exemplare das den Recipienten durch den Hahn M verlassende Gas, bevor es der Elektrisirung unterworfen wird, noch ein Mal durch reine Schwefelsäure, in dem andern aber

über wasserfreie Phosphorsäure geleitet wird, und dass in dem einen das Elektrisiren mittelst eines Siemens'schen, in dem andern mittelst eines von Babo'schen Apparats vorgenommen wird. Im Uebrigen sind beide Exemplare wesentlich ganz gleich beschaffen, können, neben einander aufgestellt, in gleicher Weise mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden und liefern durchaus identische Resultate. Es genügt daher vollkommen, den einen dieser beiden Apparate näher zu beschreiben und durch die Abbildung Fig. II zu erläutern.

Wenn auch der Sauerstoff aus dem vorher beschriebenen Apparate vollkommen trocken in den Recipienten R gelangt, so kann er doch in diesem wieder in geringem Grade feucht werden, dadurch, dass das aus der Wanne in den Recipienten gesaugte Quecksilber möglicherweise etwas Feuchtigkeit hineinschafft. Deshalb schliesst sich an den Hahn m zunächst eine Röhre H mit wasserfreier Phosphorsäure resp. in dem andern Exemplar mit Glasperlen und reiner Schwefelsäure gefüllt. Von dem kurzen Verbindungsstück zu der Elektrisirungsröhre J zweigt sich das Barometer K ab. Die (im Verhältniss zu den übrigen Dimensionen der Zeichnung verkürzt gehaltene) Elektrisirungsröhre, von welcher weiter unten noch Einiges Nähere zu sagen sein wird, kann an beiden Enden, wie aus der Abbildung ersichtlich, mittelst Geissler'scher Glashähne abgesperrt werden.

Der in das aufwärts gebogene Ende der Elektrisirungsröhre eingefügte Apparat zur Analyse des elektrisirten Sauerstoffstroms besteht aus den beiden Vorlagen L und M, die folgendermassen eingerichtet sind. Die von J kommende Einleitungsröhre n durchsetzt eingeschmolzen das Kölbchen L und mündet nahe über dem Boden desselben. In den Hals des Kölbchens ist eine Art kleiner Scheidetrichter eingeschliffen, welcher mit capillarer Ausflussröhre ebenfalls nahe über dem Boden des Kölbchens ausmündet, über dem Schliff einen Glashahn besitzt, über welchem ein kleines Kölbchen angeblasen ist, welches nach oben in eine enge offene Röhre ausläuft. Genau ebenso ist die zweite Vorlage M eingerichtet, deren Einleitungsröhre o in einen vom Halse des Kölbchens L abgehenden Seitenhals eingeschliffen ist. In derselben Weise ist an das

Kölbchen M das Gabelrohr eingefügt, dessen Schenkel je einen Glashahn tragen. Der eine Schenkel mündet frei resp. unter Quecksilber aus, während der andere Schenkel der Gabel zu der Luftpumpe führt.

Auf dem Wege dahin ist wiederum eine Röhre mit wasserfreier Phosphorsäure eingeschaltet, und als seitlicher Anhang an die Leitung die Geissler'sche Röhre O, deren Bedeutung weiter unten erörtert werden wird. Die Luftpumpe ist eine Quecksilberpumpe nach Jolly, von K. Stollnreuther in München vortrefflich ausgeführt und, wie bekannt, äusserst bequem und sicher zum Gebrauch.

Was die Verbindungen der einzelnen Stücke des beschriebenen Glasapparats betrifft, so sind dieselben, wo die Verbindung nicht durch Anschmelzen geschah, fast sämmtlich, namentlich aber nahe vor der Elektrisirungsröhre und hinter derselben bis zu dem Verbindungsstück zur Luftpumpe durch eingeschliffene Röhren hergestellt, und an dem einen der beiden Exemplare des in Rede stehenden Apparats sind überhaupt keine anderen Verbindungen angewendet. Alle diese eingeschliffenen Glasröhren so wie die Glashähne, von denen auch bei den später zu beschreibenden Apparaten vielfach noch Anwendung gemacht werden musste, sind die kunstvolle und unübertreffliche Arbeit von Dr. H. Geissler in Bonn, welche viel zu bekannt ist, als dass es nöthig wäre, noch mehr zu ihrem Lobe zu sagen, zumal die alsbald anzugebenden Leistungen des vorstehend beschriebenen Apparats genugsam zeugen. Hervorgehoben aber muss dies Eine werden, dass jene Schliffe und Hähne ein solches Minimum nur eines sehr festen wachsartigen Fettgemisches erfordern, um absolut gasdicht zu schliessen, dass das Ozon daran in nachweisbarer Weise einen Angriffspunkt nicht findet.

Die Vorbereitung eines Versuchs beginnt damit, dass der Aufsatz p des Kölbchens L mit Jodkaliumlösung etwa zur Hälfte gefüllt wird, natürlich unter Schluss des Hahns r; der Aufsatz q, des zweiten Kölbchens M wird unter Schluss des Hahns s mit destillirtem Wasser ebenfalls etwa zur Hälfte gefüllt. Darauf wird mittelst eines feinen in p und in q eingeführten Glasröhrchens anhaltend ein Sauerstoffstrom durch die Jodkaliumlösung und durch das Wasser geleitet, so dass sowohl sämmt-

licher in diesen Flüssigkeiten absorbirter Stickstoff ausgetrieben, als auch über diesen Flüssigkeiten in den mit nur sehr feiner Oeffnung mit der Atmosphäre communicirenden Kölbchen p und q eine hinreichend reine Sauerstoffatmosphäre gebildet wird. Die feinen Oeffnungen von p und q werden dann sofort mit Siegelwachs verschlossen. Nun wird der Hahn t geschlossen, ebenso der Hahn m des Recipienten R, und der Hahn x, dessen Bedeutung sogleich erst angegeben wird, alle übrigen Hähne aber geöffnet, so dass das Vacuum der Luftpumpe mit dem Apparat bis zum Hahn m communicirt. Nachdem zunächst so weit evacuirt ist, um das Quecksilber in den Recipienten R saugen zu können, wird der Hahn m vorsichtig so weit geöffnet, dass das Quecksilber ganz langsam in dem Recipienten aufsteigt ohne Luftblasen an der Wand zurückzulassen. Nachdem R bis in den Hahn m mit Quecksilber gefüllt, dieser Hahn wieder verschlossen ist, wird der übrige Theil des Apparats so weit zunächst evacuirt, bis die Barometer K und P annährend die volle Barometerhöhe resp. den Nullpunkt erreicht haben. Darauf wird durch den Hahn x ein zuletzt über wasserfreier Phosphorsäure getrockneter Strom von aus chlorsaurem Kali entwickeltem Sauerstoff in den Apparat eingelassen, und damit sowohl das Röhrensystem, wie die Pumpe gefüllt, worauf noch der Hahn t geöffnet wird, um diesen den ganzen Apparat nur auswaschenden Sauerstoffstrom noch eine Weile durchgehen zu lassen. Der Recipient R wird gleichfalls mit diesem zur Auswaschung dienenden Sauerstoff gefüllt, und nun die ganze Operation des Füllens von R mit Quecksilber und des Evacuirens des übrigen Apparats wiederholt. Das Evacuiren lässt sich vermöge der Leistungsfähigkeit der Quecksilberpumpe und vermöge der absoluten Dichtigkeit der, wenn auch zahlreich vorhandenen, Geissler'schen Schliffe und Hähne so weit treiben, dass zuletzt die Barometer bei Ablesung mit unbewaffnetem Auge die Druckverminderungen nicht mehr anzeigen. Deshalb wurde als feinerer Indicator die bereits oben erwähnte der Evacuation mit unterliegende Geissler'sche Röhre O angebracht, mit 9,8 Cm. von einander entfernten Platinspitzen, durch welche die Inductionsströme einer kleinen Spirale, wie sie zu den Versuchen mit diesen Geissler'schen Röhren verwendet

zu werden pflegen, geleitet wurden. Die Evacuation wurde so lange fortgesetzt, bis das Leuchten in der Röhre O aufhörte [1]). Der Apparat schloss in allen seinen Theilen (welche, wie leicht zu übersehen, vermöge der Hähne w, v, u, in den Hauptabtheilungen einzeln geprüft werden können) so dicht, dass jener Grad der Leere stundenlang und tagelang unverändert blieb.

Nun ist der Versuch fertig vorbereitet. Mit dem Hahn u wird jetzt die Verbindung zur Luftpumpe abgesperrt; der Hahn v am Ende der Elektrisirungsröhre wird gleichfalls geschlossen, und darauf durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns m der inzwischen im Recipienten R aufgesammelte elektrolytische Sauerstoff eingelassen. Diese Füllung wird nach den Anzeigen des Barometers K regulirt, und das Elektrisiren in J nicht früher begonnen, als bis der Druck 50—100 Mm. beträgt, weil sonst die Elektricität in J zwischen den beiden Belegungen des im Princip ja eine Leydener Flasche darstellenden Apparats zu leicht überströmt, was abgesehen davon, dass das Ueberströmen überhaupt keine Ozonisation bewirkt, die Gefahr der Zertrümmerung des Apparats J mit sich bringt, wie ich es erfahren habe. Während so langsam sich der Apparat bis zu dem Hahn v mit dem reinen Sauerstoff füllt, und derselbe in J elektrisirt wird, öffnet man einen Augenblick den Hahn r, so dass ein Theil der Jodkaliumlösung in das noch vollkommen leere Kölbchen L einfliesst; darauf wird der Hahn v vorsichtig geöffnet, so dass der elektrisirte Sauerstoff nun durch die Jodkaliumlösung in L u. s. w. eintritt, und sofort wird auch durch kurz dauerndes Oeffnen des Hahns s Wasser in das Kölbchen M eingelassen, welches nun der elektrisirte Sauerstoff, nachdem er in L das Ozon an das Jodkalium abgegeben hat, gleichfalls durchsetzen muss. Soll der Versuch, was jedoch nicht nothwendig ist, länger fortgesetzt werden, als die Ausgleichung des Druckes zwischen R und J dauert, so kann man entweder in den Recipienten R elektrolytischen

1) Ohne auf die hierüber beiläufig gemachten Beobachtungen hier eingehen zu können bemerke ich nur, dass dieselben im Wesentlichen mit den von C. Schultz in Poggendorff's Annalen. Bd. 135. 1868. p. 249 mitgetheilten übereinstimmen.

Sauerstoff einzuleiten fortfahren oder den Hahn u öffnen und das Vacuum der Luftpumpe noch ferner wirken lassen.

Das Resultat des Versuchs ist, dass das Kölbchen M über dem Wasser sich mit Nebel füllt, der sehr zart und schwach beginnt, so lange der Sauerstoff in der Elektrisirungsröhre noch geringe Dichtigkeit hat, mit jeder folgenden Gasblase aber an Mächtigkeit zunimmt, bis zuletzt der Nebel so dicht wird, dass das etwa 2 Zoll im Durchmesser haltende Kölbchen vollkommen undurchsichtig ist. Ich habe diesen Versuch genau in der beschriebenen Weise etwa zwölf Mal ausgeführt, jedes Mal mit dem gleichen höchst evidenten Resultat, auch nicht unterlassen, diesen Versuch (so wie die folgenden Hauptversuche) mehren in diesen Dingen competenten Zeugen vorzuführen.

Der Versuch beweis't, wie ich ohne jede Einschränkung behaupte, dass bei der Erscheinung jener Nebel Stickstoff in keiner Weise betheiligt ist. Die Begründung dieser Behauptung liegt in der vorausgehenden Beschreibung der angewendeten Apparate und des Versuchsverfahrens. Mehr als dieses beweis't der Versuch in der genannten Weise ausgeführt nicht.

Ich wende mich zunächst zu dem Beweise dafür, dass der Sauerstoff während der Einwirkung der elektrischen Spannung in dem Apparat J absolut trocken sein darf, kein Wasserdampf während des Elektrisirens zugegen zu sein braucht, damit die in Rede stehende Erscheinung eintritt. Dies ist durch den Versuch in der bisherigen Form nicht bewiesen, weil, wenn auch der Sauerstoff über wasserfreier Phosphorsäure getrocknet in die Elektrisirungsröhre J eintritt, doch, sobald die Jodkaliumlösung in das Kölbchen L eingelassen und der Hahn v geöffnet ist, Wasserdampf von L aus in der Richtung gegen den Sauerstoffstrom bis in die Elektrisirungsröhre J zurück diffundiren kann. Um dies Moment, welches beiläufig, wie später bewiesen werden wird, statt das Auftreten der Nebel zu veranlassen, diese Nebel sowohl, wie den Ozongehalt des elektrisirten Sauerstoffs vermindert, principiell vollständig auszuschliessen kann man in verschiedener Weise den Versuch abändern. Das eine Exemplar des beschriebenen Apparats habe ich so eingerichtet, dass man zwischen die

Elektrisirungsröhre und die die Jodkaliumlösung aufnehmende Vorlage L eine Vorlage mit reiner Schwefelsäure einfügen kann, doch ziehe ich es aus später anzugebenden Gründen vor, jenen, immerhin viel Vorbereitung erfordernden und daher am besten in der möglichst sichern Weise anzustellenden Versuch in anderer einfacherer Weise zu modificiren. Der Hahn V gestattet nämlich, zuerst nur den Theil des Apparats bis zu diesem Hahn mit dem Sauerstoff aus dem Recipienten bis zu der den Umständen nach erreichbaren Dichte zu füllen, das völlig trockne Gas eine beliebige Zeit zu elektrisiren und dann erst, nach Unterbrechung des Elektrisirens, durch den nun geöffneten Hahn v in das Kölbchen L u. s. w. eintreten zu lassen. Der Versuch ergiebt in dieser Modification dasselbe Resultat, mächtige Nebel, wo der desozonisirte Sauerstoff genügend Wasserdampf findet. Dass die Nebel auch über der Jodkaliumlösung erscheinen, wenn dieselbe nicht zu concentrirt ist, bedarf hier kaum der Erwähnung. Den Beweis, der durch vorstehende Versuchsmodification geliefert wird, kann man natürlich auch mit Hülfe eines einfachern Apparats beibringen, wie ich unten gelegentlich geltend machen werde.

Bevor ich zu der Beschreibung der weiteren Hauptversuche übergehe ist es nothwendig, über die Elektrisirung des Sauerstoffs Einiges Nähere anzugeben. Zur Ladung der entweder nach Siemens' oder nach von Babo's Princip construirten Leydener Flasche, zwischen deren Glaswänden der Sauerstoff durchgeführt wird, wurden die Inductionsspannungen von einer grossen Ruhmkorff'schen Spirale von 52 Cm. Länge geliefert, welche, Eigenthum des physikalischen Cabinets, mir von Herrn Geh. Hofrath Weber bereitwilligst für lange Zeit zur Verfügung gestellt war, wofür ich nicht unterlassen darf, meinen besondern Dank auszusprechen. Die volle bis zu 40 Cm. Schlagweite der Funken gehende Wirksamkeit dieser Spirale habe ich bis jetzt noch nicht angewendet, weil ich noch keinen Apparat construirt habe, der so grosse Spannungen auszuhalten vermag. Ich habe Spannungen bis zu 12 Cm. Schlagweite oder Funkenlänge benutzen können und, wo Nichts Näheres im Folgenden angegeben ist, in der Regel 9—10 Cm. Schlagweite angewendet. Für diese Leistung waren 3—4 Grove'sche Elemente ausreichend

Der Interruptor (abgebildet in Müller-Pouillet's Lehrbuch, 7. Aufl. Bd. II. p. 510) wurde durch zwei Daniel'sche Elemente in Thätigkeit gesetzt, und zwar war das die Frequenz der Unterbrechungen bestimmende Laufgewicht (k in der citirten Abbildung) ganz entfernt, so dass die Zahl der Unterbrechungen das Maximum für den Apparat war. In die gut isolirten Leitungen von der Inductionsspirale zu der Elektrisirungsröhre waren die beiden beweglichen Spitzen des Ruhmkorff'-schen Ausladers eingeschaltet, so dass vor jedem Versuch, nach Unterbrechung der Leitung zur Elektrisirungsröhre, die in Anwendung kommende Schlagweite resp. die derselben annährend proportionale Spannung geprüft werden konnte.

Die in allen folgenden Versuchen so wie auch bei den bisherigen meistens angewendeten Elektrisirungsröhren nach von Babo'scher Construction müssen natürlich den benutzten bedeutenden Spannungen entsprechend beschaffen sein. Zur Herstellung der dünnen Glasröhren, die den Ueberzug der Drähte bilden, werden Barometerröhren von schlecht leitendem Glase, die 5,5—6 Mm. Lichtung, 1,3 bis 1,5 Mm. Wandstärke haben, in der Länge von 4—5 Cm. zu etwa 60 Cm. Länge ausgezogen. Der ausgezogene Theil muss in der Länge von 45—55 Cm., welche Länge zur Verwendung kommt, möglichst gleichmässig beschaffen sein. Fünf bis sieben solcher in bekannter Weise als Drahtüberzug hergerichteter Röhren bilden das eine Ende der Inductionsspirale, ebenso viele, mit jenen in eine passende Röhre eingefügt, das andere Ende. Ich habe im Laufe meiner Versuche mehre Dutzende solcher Elektrisirungsapparate herstellen müssen, weil mir mancher Apparat durch Anwendung relativ zu hoher Spannung zertrümmert wurde. Es ist, wie leicht verständlich, von besonderer Wichtigkeit, dass sämmtliche zu einem Apparat benutzte feine Glasröhren so gleichmässig, als möglich, sind, nicht eine von geringerer Wandstärke, als die übrigen, darunter ist; ferner, dass die geschlossenen Enden des den einen Pol der Spirale bildenden Bündels den freien Drahtenden des andern Bündels nicht näher gebracht werden, als die anzuwendende Schlagweite beträgt: in meinen Apparaten betrug jener Abstand circa 10 Cm., so dass die im Mittel 50 Cm. langen Drahtröhren

der beiden Bündel nur in der Länge von 40 Cm., und zwar möglichst gleichmässig unter einander vertheilt, neben einander lagen. (S. Fig. III).

Nachdem der Beweis geliefert ist, dass der Stickstoff in keiner Weise bei der Erscheinung der Nebelbildung in dem elektrisirten Sauerstoffstrom mitwirkt, ist es nicht nothwendig, die übrigen auf andere Zwecke gerichteten Versuche immer wieder so einzurichten, dass jener Beweis zugleich mit geliefert würde. Bei der sehr grossen Zahl von meist länger dauernden Versuchen, die ich anstellte, würde es geradezu unausführbar gewesen sein, immer mit elektrolytischem Sauerstoff unter Anwendung der Luftpumpe zu arbeiten. Ich habe daher für die im folgenden mitzutheilenden Versuche einen einfachern Apparat benutzt und solchen Sauerstoff, welcher aus chlorsaurem Kali entwickelt und zunächst durch Jodkalium gewaschen in Gasometern aufgesammelt war. Atmosphärische Luft ist, wie ich hier ein für alle Mal bemerke, in der ganzen diesen Mittheilungen zum Grunde liegenden Untersuchung nicht benutzt worden, ausser da, wo eine besondere darauf bezügliche Angabe gemacht wird. Den Sauerstoff hatte ich in zwei Gasometern von 3 und 4 Kubikfuss Inhalt, welche im Laufe der 3/4 Jahr dauernden, weniger durch die Manchfaltigkeit, als durch die häufigen Wiederholungen zahlreichen Versuche wöchentlich 1—2 Male gefüllt wurden.

Wenn man den aus chlorsaurem Kali entwickelten mit Jodkaliumlösung gewaschenen Sauerstoff aus dem Gasometer, wie Fig. IV veranschaulicht, durch die mit concentrirter Kalilauge gefüllte Waschflasche A, dann durch das mit Chlorcalcium gefüllte U Rohr B, durch die mit reiner Schwefelsäure gefüllte Vorlage C und endlich über die in die der Röhre D enthaltene wasserfreie Phosphorsäure führt, so tritt er in Elektrisirungsröhre E frei von Chlor, von Kohlensäure, von Ammoniak und von Wasserdampf ein, überhaupt rein bis auf die kleine Menge von Stickstoff, welche aus dem Sperrwasser des Gasometers in den Sauerstoff diffundirt. Leitet man dann den in E elektrisirten Sauerstoff mit Hülfe des Quecksilberventils F über die in der Röhre G enthaltene wasserfreie Phosphorsäure und von da durch das Quecksilberventil H in die Vorlagen mit Jodkaliumlösung und Wasser, so ist die Möglichkeit

des Zurückdiffundirens von Wasserdampf in die Elektrisirungsröhre E ausgeschlossen, und es wird somit in E absolut trockner, von Chlor, Ammoniak, Kohlensäure freier Sauerstoff elektrisirt, dessen geringe Verunreinigung mit Stickstoff als irrelevant für die Erscheinung, um die es sich handelt, durch die voraufgehenden Versuche nachgewiesen ist. Dasselbe ist der Fall, wenn man den Sauerstoff aus der Elektrisirungsröhre mittelst des Quecksilberventils F in Fig. IV[a] durch das mit reiner Schwefelsäure gefüllte U Rohr J und aus diesem in die Vorlagen mit Jodkaliumlösung und Wasser leitet[1]). Der ganze Apparat ist, wie besonders hervorzuheben kaum nöthig sein wird, durchaus gasdicht, indem alle unbeweglichen Verbindungen theils durch mit Siegellack überzogene, in Paraffin getränkte Korke, theils durch gefirnisste Kautschukschläuche, theils durch Röhrchen aus Platinblech, die mit Siegelwachs überzogen und fixirt sind, hergestellt sind, und der Apparat ist so anhaltend von Sauerstoff durchströmt, dass keine atmosphärische Luft in ihm mehr enthalten ist.

Das durchaus constante Resultat des beliebig lange Zeit fortzusetzenden Versuchs ist, dass nachdem in der Vorlage K das Ozon durch Jodkalium absorbirt ist, über dem Wasser in der Vorlage L die dichten weissen Nebel erscheinen, und es ändert Nichts, wenn man die Vorlage

---

1) Da die zur Aufnahme von wasserfreier Phosphorsäure bestimmten Glasröhren eine weite Oeffnung zum raschen Einfüllen haben müssen, so werden solche Röhren, die sich ohne Verbindung mit Kork oder Kautschuk leicht in eine Gasleitung einfügen lassen zweckmässig so construirt, wie die in Fig. IV G abgebildete. Durch den daselbst abwärts gerichteten Schenkel kann die Phosphorsäure leicht eingefüllt werden; nach der Füllung wird der besagte Schenkel mit Asbest dicht verstopft und mit Kork nnd Siegellack verschlossen.

Zur Aufnahme flüssiger Reagentien sind, wenn man bei Einfügung in die Gasleitung Kork und Kautschuk möglichst vermeiden will, Uförmige Glasröhren wie die in Fig IV[a] J abgebildete gut geeignet: an den tiefsten Theil der Röhre ist ein dritter Schenkel angeschmolzen, durch welchen man das Reagens sauber einfüllen und mittelst Pipette und Auswaschen wieder entleeren kann. Das obere offene Ende dieses Schenkels wird während des Durchleitens des Gasstroms mit Kork oder Siegelwachs verschlossen, so dass die Flüssigkeit hier nicht ausgetrieben werden kann.

L dadurch noch von der Atmosphäre absperrt, dass man zuletzt noch wieder eine Vorlage M mit reiner Schwefelsäure anbringt, nur dass dann die Nebel in dieser Schwefelsäure ihr Wasser je nach der Menge vollständig oder theilweise verlieren und als solche verschwinden oder sehr geschwächt werden.

Wenn man die bisher beschriebenen Versuche genau überblickt, alle Versuchseinrichtungen in ihrer Bedeutung würdigt und sich durch meine Versicherung (oder jederzeit mögliche eigene Anschauung) davon überzeugen lässt, dass auch bei der Ausführung der Versuche die im Princip angestrebte grösste Sorgfalt herrschte, endlich berücksichtigt, dass diese Versuche nicht ein oder wenige Male, sondern sehr häufig wiederholt ausgeführt sind, so ergiebt sich, dass folgende Punkte bewiesen sind:

Die im elektrisirten desozonisirten Sauerstoff mit Wasserdampf sich bildenden Nebel erscheinen, wenn kein Chlor, kein Stickstoff, kein Ammoniak, kein Wasserstoff, keine Kohlensäure, kein Wasserdampf da zugegen ist, wo der Sauerstoff der Einwirkung der Elektricität ausgesetzt wird, und es erfordert jene Nebelbildung auch nicht die Gegenwart resp. Mitwirkung eines der genannten Gase, nachdem die Elektrisirung des Sauerstoffs stattfand. Dies heisst mit anderen Worten, dass zum Auftreten der Erscheinung der Nebel nur trocken elektrisirter Sauerstoff und die Wirkung des zur Desozonisation angewendeten Jodkaliums und Wasserdampf nothwendig sind.

Ich wende mich jetzt zu der Beweisführung dafür, dass das Jodkalium zum Zustandekommen der Erscheinung nur in so fern betheiligt ist, als es das Ozon aus dem elektrisirten Sauerstoff aufnimmt und dadurch den nebelbildenden Sauerstoff frei macht. Dass dann, wenn nicht-elektrisirter Sauerstoff durch Jodkaliumlösung von beliebiger Concentration und darauf durch Wasser geleitet wird, keine Spur von Nebeln erscheint, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Aber ich will annehmen, es würde, gleichviel ob auf Grund bekannter Thatsachen oder nicht, die Vermuthung ausgesprochen, dass, indem das Jodkalium durch das Ozon des elektrisirten Sauerstoffs oxydirt wird, dabei aus dem Jodkalium irgend ein Körper entstünde, der als jener Nebel auftreten möchte, was also be-

deuten würde, dass jene Nebel nicht durch den elektrisirten Sauerstoff oder einen Theil desselben im freien Zustande, sondern durch ein Produkt aus dem Jodkalium, entstanden bei oder in Folge von dessen Oxydation, gebildet würden.

Solche Vermuthung lässt sich auf verschiedene Weise prüfen resp. widerlegen, offenbar aber am Einfachsten und Sichersten durch den Nachweis, dass man an Stelle des Jodkaliums unbeschadet der in Frage stehenden Erscheinung zur Desozonisation viele andere Körper benutzen kann, die chemisch höchst verschieden von Jodkalium sind und nur dies mit demselben gemein haben, dass sie das Ozon absorbiren. Schon in meinen früheren Untersuchungen habe ich den in Rede stehenden Beweis auf diese Weise beigebracht, aber ich verfüge jetzt über eine grössere Zahl von geeigneten reducirenden oder desozonisirenden Körpern, über grössere Manchfaltigkeit der Versuche, als früher.

Ich nenne zuerst die schon früher in dem vorliegenden Interesse geltend gemachte Pyrogallussäure in alkalischer Lösung. Nach den gemachten Erfahrungen muss ich ein besonderes Gewicht darauf legen, dass ein *sehr reines* Präparat der Pyrogallussäure, welches keine Gallussäure enthält und sich in Wasser leicht zu vollkommen klarer farbloser Lösung löst, benutzt wird; ich wende eine concentrirte Lösung von pyrogallussaurem Natron, resp. eine mit Natronlauge stark alkalisch gemachte concentrirte Lösung der Säure an (über das Verhalten der freien Pyrogallussäure zum elektrisirten Sauerstoff vergl. unten). Dieselbe absorbirt, ohne zu schäumen, das Ozon vollständig aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom, und über der Flüssigkeit erscheinen Nebel, die an Mächtigkeit bedeutend zunehmen, wenn man den Gasstrom noch durch eine Vorlage mit Wasser leitet. Dass diese Erscheinung nicht stattfindet, wenn man den nicht-elektrisirten Sauerstoffstrom durchleitet, bedarf kaum der Erwähnung.

Man kann sodann das Ferrocyankalium zur Desozonisation anwenden. Leitet man den elektrisirten Sauerstoffstrom durch concentrirte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so wird unter Bildung von Ferridcyankalium das Ozon vollständig absorbirt, kann wenigstens, wenn der Gasstrom

lange genug mit der Lösung in Berührung bleibt, leicht vollständig absorbirt werden, und dichte Nebel erscheinen über der Flüssigkeit, die bei'm Durchleiten durch Wasser noch stärker werden. Das unter der Ozonabsorption zuerst entstehende rothe Blutlaugensalz wird übrigens selbst weiter zersetzt, worauf ich hier nicht eingehen kann.

Sehr gut geeignet zu dem in Rede stehenden Versuch ist ferner eine concentrirte Lösung von reinem mangansauren Kali. Dieselbe absorbirt das Ozon sehr energisch und daher leicht vollständig aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom, in welchem beim Austritt aus der Lösung Nebel erscheinen, die an Dichtigkeit zunehmen, wenn man den Gasstrom durch Wasser leitet. Die Nebel sind unter diesen Umständen ohne Weiteres rein, weil bei der Oxydation des mangansauren Kalis keinerlei flüchtige Stoffe sich beigesellen können.

Concentrirte Lösungen von Mehrfach-Schwefelkalium und von Mehrfach-Schwefelnatrium sind ebenfalls geeignet zu dem in Rede stehenden Versuche verwendet zu werden. Unter starker Ausscheidung von Schwefel können diese Lösungen das Ozon vollständig absorbiren. Die Nebel erscheinen über der Flüssigkeit und werden dichter beim Durchleiten durch Wasser, da sie aber viel Schwefelwasserstoff mit sich führen, so vermischt man das Wasser der zweiten Vorlage mit z. B. etwas schwefelsaurer Kupferoxydlösung um die Nebel zu reinigen.

Ganz rein erhält man die Nebel ohne Weiteres, wenn man die Desozonisation mit wässriger Lösung von einfach Schwefelbaryum vornimmt. Ich wendete die concentrirte sehr schwach nach Schwefelwasserstoff zwar riechende, aber beim Durchleiten von Sauerstoff unter Vorlage von schwefelsaurer Kupferoxydlösung an diese keinen Schwefelwasserstoff abgebende Lösung an. Unter starker Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt und Abnahme der alkalischen Reaction wird sämmtliches Ozon aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom absorbirt, und über der Lösung so wie über vorgelegtem Wasser erscheinen die Nebel. Eigenthümlich war es, dass in meinen mit Schwefelbaryum angestellten Versuchen die Nebel nicht sogleich auftraten, sondern erst nachdem der elektrisirte Sauerstoff-

strom eine Weile durchgeleitet war, und zwar um so später, je schwächer elektrisirt wurde; ob dies auf irgend einem zufälligen Umstande beruhte, weiss ich nicht. Aus der wässrigen Lösung des Schwefelbaryums, welche je ein Baryumoxyd und ein Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum enthält, wird durch den elektrisirten Sauerstoff, wie es scheint, sämmtliches Baryum und sämmtlicher Schwefel unter Wasserbildung als schwefelsaurer Baryt ausgeschieden.

Ganz besonders schön fällt der Versuch aus, wenn man zur Desozonisation Schwefelammoniumlösung anwendet. Sowohl Einfach- als Mehrfach-Schwefelammonium absorbiren das Ozon aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom vollständig, wobei unter Anderm schwefelsaures Salz entsteht, und Nebel von ausserordentlicher Mächtigkeit erfüllen den Raum über der Flüssigkeit. Man kann dieselben durch schwefelsaure Kupferoxydlösung, so wie durch mehre Wasservorlagen leiten und dadurch von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und etwa mitgerissenem Ammoniaksalz befreien. Auf den Umstand, dass die Nebel unter Anwendung des Schwefelammoniums so besonders stark erscheinen, viel stärker namentlich auch, als bei den Versuchen mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium, werde ich unten zurückkommen, wo auch noch das Verhalten des Schwefelammoniums zu nicht-elektrisirtem Sauerstoff zur Sprache kommen muss.

Man kann den elektrisirten Sauerstoff auch durch die wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff leiten um das Ozon absorbiren und die Nebel zum Vorschein kommen zu lassen; das wässrige Hydrothion absorbirt aber einen stärkern Ozongehalt des Sauerstoffs nicht so leicht so vollständig, wie die vorher genannten Körper. Die Nebel führen natürlich viel Schwefelwasserstoff, der sich durch hinreichende Einwirkung von Kupfervitriollösung entfernen lässt. Das frisch bereitete wässrige Hydrothion trübt sich unter der Ozonabsorption sehr schnell und stark von ausgeschiedenem Schwefel, und in der Lösung ist Schwefelsäure nachweisbar.

Schweflige Säure in Wasser gelöst und mit Natronlauge neutralisirt oder sogar übersättigt, so dass freies Alkali in Lösung ist, kann ebenfalls

zu dem Versuch verwendet werden, der auch in dieser Weise sehr einfach zu übersehen ist. Die schweflige Säure sowohl im freien Zustande in Wasser gelöst wie an Alkali gebunden absorbirt das Ozon sehr energisch, indem sie sich in Schwefelsäure verwandelt, und in dem so desozonisirten Sauerstoffstrom erscheinen die Nebel, welche, wenn man schwefligsaures Natron anwendet, rein sind, dagegen bei Anwendung freier schwefliger Säure in Wasser gelöst selbst dann noch leicht sauer bleiben, wenn man sie mit verdünnter Lösung von Aetzkali wäscht, jedoch nicht saurer als der nicht elektrisirte Sauerstoffstrom, den man ebenso durchleitet, es auch ist, ohne nebelig zu sein.

Eine zu dem fraglichen Versuch gut geeignete reducirende Flüssigkeit ist ferner auch die Lösung von weinsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, die mit Hülfe von Weinsäure hergestellte ammoniakalische Lösung von Eisenvitriol.

Bei allen bisher genannten Versuchen wirken die zur Desozonisation angewendeten Körper so, dass sie das Ozon selbst bei sehr kräftiger Elektrisirung vollständig aus dem elektrisirtem Sauerstoffstrom wegnehmen oder wenigstens sehr leicht bei blossem Durchleiten des Gasstroms zu vollständiger Absorption desselben veranlasst werden können. Es ist aber, damit im elektrisirten Sauerstoffstrom mit Wasserdampf die Nebel entstehen, nicht nothwendig, dass sämmtliches Ozon zum Verschwinden gebracht wird, es genügt, wenn nur ein Theil des Ozons absorbirt wird, obwohl die Nebel, welche alsdann in dem noch Ozon-haltigen Strom erscheinen, schwächer sind, als wenn sämmtliches Ozon absorbirt wurde, um so schwächer, je grösser der Rest freien Ozons ist. So schliesst sich nun aber an die eben aufgeführten noch eine Reihe solcher Versuche an, in denen das Ozon nur zum grössern oder kleinern Theil von den reducirenden Körpern aufgenommen wird, und gleichfalls Nebel auftreten. Dahin gehört zunächst eine Abänderung des zuletzt erwähnten Versuchs, nämlich die mit Hülfe von Weinsäure durch Aetzkali oder Aetznatron alkalisch gemachte Lösung von Eisenvitriol. Lässt man durch diese reducirende Flüssigkeit das Ozon theilweise absorbirt werden, so erscheinen über derselben und über vorgelegtem Wasser bei weitem

nicht so mächtige Nebel, wie bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung, und es kann der Versuch auch mislingen, wenn entweder gewisse später besonders zu erörternde allgemeine Bedingungen nicht erfüllt sind, oder die Eisenlösung nicht die günstige Zusammensetzung hat; ich habe mich aber oft bemühet, diesen Versuch zur Anschauung zu bringen, weil er ebenso wie die übrigen Versuche mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium so wie mit Schwefelbaryum gegenüber den Versuchen mit dem Ammoniak an Stelle der fixen Alkalien von vorn herein und ohne Weiteres von dem Verdacht frei ist, als ob etwa flüchtige Verbindungen oder Zersetzungsprodukte bei der Nebelbildung wesentlich betheiligt seien, ein Verdacht der freilich auch bei den Versuchen mit ammoniakalischen Flüssigkeiten vollkommen sicher durch die bei den betreffenden Versuchen erwähnten Cautelen beseitigt wird.

Eine ganze Reihe hiehergehöriger Versuche ermöglicht die Oxydation der unedelen Metalle bei Gegenwart von Wasser durch das Ozon.

Führt man z. B. eine kleine blankgefeilte Stange Blei befeuchtet mit Wasser in die Röhre a Fig. IV^b ein, während die über a geschobene Röhre b den Sauerstoffstrom in a genügend vor Verunreinigung mit atmosphärischer Luft schützt, so wird, sobald der Sauerstoff elektrisirt wird, das Blei oberflächlich zu Bleisuperoxyd oxydirt, und während dies geschieht sieht man die Bleistange in einen zarten weissen Nebel gehüllt, der aus der Oeffnung der Röhre a ausfliesst. Es ist gut, wenn die Bleistange das Lumen der Röhre a nahezu ausfüllt, und es darf die Bleistange weder ganz bedeckt mit Wasser sein, noch darf sie und der umgebende Raum in Folge des scharf trocknend wirkenden Gasstroms zu trocken werden, wenn die Erscheinung sich zeigen soll; es ist am Besten, die Bleistange in einer dünnen Wasserschicht im Röhrchen a liegen zu lassen, die sich aber vor allen Dingen nicht jenseits der Bleistange dem Ventil F zu über dieselbe hinausziehen darf, und von Zeit zu Zeit das Röhrchen a zu erschüttern, so dass das Wasser in Bewegung geräth und sowohl das Blei, wie der Gasstrom über demselben gehörig feucht erhalten wird. Versäumt man diese anscheinend geringfügigen Bedingungen zu beachten, so kann der Versuch völlig mislingen, der

deshalb zu den feineren gehört, weil das Metall nur wenig Ozon aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom aufnimmt. Ist das Metall an der Oberfläche vollständig oxydirt, so hört natürlich die Erscheinung auf. Unter genau denselben Bedingungen lässt sich der Versuch anstellen mit Stangen von blankem Zink, Kupfer, Eisen, Zinn, Kadmium, Antimon, Aluminium, Thallium (welches letztere aber fast allzu rasch mit einem dicken Ueberzuge der schwarzbraunen unlöslichen, als Thalliumoxyd bezeichneten Oxydationsstufe sich überzieht, während im nicht elektrisirten Sauerstoff das feuchte Thallium nur zu Oxydul oxydirt wird). Nach meinen Erfahrungen gelingt der Versuch am besten mit Blei, Zink und Aluminium.

Wenn von den genannten Metallen, während sie oxydirt werden, die Nebel aufsteigen oder fortziehen, so gleichen sie dem feuchten Phosphor mit den von ihm sich erhebenden Nebeln: es geschieht auch in beiden Fällen ein und Dasselbe, nur dass der Phosphor sich den elektrisirten Sauerstoff, das Ozon und das der Nebelbildung zum Grunde Liegende, selbst schafft, während man den Metallen den Sauerstoff im elektrisirten Zustande zuführen muss, wenigstens dann, wenn die unedelen Metalle feucht so schnell oxydirt werden sollen, dass die dabei entstehenden Nebel unmittelbar merklich werden; denn dass bei der langsamen Oxydation dieser Metalle in feuchter Luft Dasselbe, nur viel langsamer und unmerklicher sich ereignet, wie im elektrisirten Sauerstoff einerseits und wie bei der Oxydation des Phosphors in feuchter Luft anderseits, kann theils nach den Untersuchungen Schönbein's, theils nach den früher von mir mitgetheilten Untersuchungen keinem Zweifel unterliegen.

Auch mit der Kohle lässt sich der Versuch ebenso anstellen, wie mit jenen Metallen, gelingt aber keineswegs mit jeder Art von Kohle. Der Versuch gelang gut mit einem stangenförmig zugeschnittenen Stück Gaskohle, wie sie zu galvanischen Säulen benutzt wird, aber noch nicht hierzu benutzt worden war. Mit Thierkohle gelang der Versuch auch wohl, aber unsicherer, was sich unten aus der zu porosen, zu viel Oberfläche darbietenden Beschaffenheit derselben erklären wird.

Man kann auf den Gedanken kommen, dass jene eben aufgeführten Versuche mit den Metallen noch geeigneter in der Form anzustellen sein möchten, dass man dieselben in Form von Feilicht mit grösserer Oberfläche dem elektrisirten Sauerstoffstrom aussetzte: es ist dies nach meinen Erfahrungen nicht der Fall, mit der Vergrösserung der Oberfläche tritt, analog der Pulverform der edelen Metalle, ein neues und zwar für das in Rede stehende Versuchs-Interesse schädliches Moment auf, welches ich unten näher erörtern werde. Ich habe überhaupt diese, so wie sämmtliche Versuche als in der Weise angestellt beschrieben, wie sie bei verschiedenen Abänderungen sich als die zweckmässigste erwies; es kommen dabei oft Kleinigkeiten in Betracht, die nicht alle hier namhaft gemacht werden konnten, weshalb aber eine möglichst genaue Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen für etwaige Wiederholungen, wenigstens im Anfang, erforderlich ist.

Eine allgemeine Bedingung von ganz besonderer Wichtigkeit darf ich nicht unerwähnt lassen, es bezieht sich auf dieselbe eine der oben erwähnten Vorschriften: der elektrisirte Sauerstoffstrom soll nämlich nicht früher feucht werden, als da, wo zugleich die Wirkung des desozonisirenden Körpers zur Geltung kommt, eine Bedingung, die um so sorgfältiger eingehalten werden muss, je weniger energisch und vollständig die Ozonabsorption zu erwarten ist, und je ungünstiger überhaupt im Uebrigen die Bedingungen für das Auftreten der Nebel sind, worauf ich noch näher einzugehen haben werde. Bei den Versuchen mit den Metallen ist die Einhaltung dieser Bedingung besonders nothwendig.

Bei Gelegenheit der erörterten Versuche wird es nicht unpassend sein, an dieser Stelle einzuschalten, dass im völlig trocknen elektrisirten Sauerstoffstrom, d. h. eingeschaltet zwischen die Elektrisirungsröhre (in die der Sauerstoff über wasserfreie Phosphorsäure eintritt) einerseits, anderseits eine Röhre mit wasserfreier Phosphorsäure, jene unedelen Metalle, wenigstens was das Kupfer und Zink betrifft, nicht merklich verändert wurden, doch will ich nicht unerwähnt lassen, dass ein mit Salzsäure und Wasser gereinigtes trocknes Kupferblech in dem trocknen elektrisirten Sauerstoffstrom intensiver roth, mehr braunroth zu werden schien;

ich habe noch nicht näher untersucht, ob hier etwa Bildung von Kupferoxydul stattfand. Was sodann die edelen Metalle betrifft, so bleibt chemisch reines Gold ebenso wie Platin (bis auf die bekannte elektrische Polarisation) völlig unverändert sowohl im feuchten, wie im trocknen elektrisirten Sauerstoff. Chemisch reines Silber, als an der freien Fläche unberührter Regulus angewendet oder auch in eine eiserne Form gegossen, blieb im völlig trockenen elektrisirten Sauerstoff an dem grössten Theil der Oberfläche, namentlich was die ganz unberührte Regulusfläche betrifft, vollkommen blank und unverändert, aber einzelne, vorher durch Nichts Auffallendes markirte Stellen liefen — was vielleicht mit der Lagerung der Krystallaggregate zusammenhängt — mit schönen Farben, namentlich Grün, bunt an (eine niedere Oxydationsstufe?) ohne Spur von Schwärzung durch Superoxyd; während bei Gegenwart von Wasserdampf das Silber sofort mit einem schwarzen Ueberzug von Superoxyd sich überzieht, wobei ich keine Nebelbildung bemerken konnte.

Quecksilber, vollkommen trocken, zwischen wasserfreie Phosphorsäure oder reine Schwefelsäure beiderseits eingeschlossen, bleibt, wenn der elektrisirte Sauerstoff nur darüber geleitet wird, so dass derselbe das Quecksilber nicht bewegt, längere Zeit anscheinend unverändert, aber die leiseste Erschütterung lässt eine Haut auf der Oberfläche erkennen, mit welcher sodann das Quecksilber stark am Glase haftet, einen Spiegel bildend; dies erzeugt sich sofort mit der ersten Blase elektrisirten Sauerstoffs, wenn derselbe durch das Quecksilber hindurchgeleitet wird; die Adhäsion des Quecksilbers am Glase ist dabei so stark, dass es dem Gasstrom sehr merklich vergrösserten Widerstand leistet. Verdrängt man den elektrisirten Sauerstoffs wieder mit ebenso trocknem gewöhnlichen, so verschwinden bei Bewegung die Häute und Spiegel wieder, das Quecksilber wird wieder leicht beweglich, aber am Glase findet sich jetzt ein zartes schwarzes Pulver abgesetzt, wo vorher die Spiegel hafteten, welches wahrscheinlich Quecksilberoxydul ist. Bei Gegenwart von Wasser dagegen überzieht sich das Quecksilber und die berührte Glaswand im elektrisirten Sauerstoffstrom sofort mit einem gelben, später auch wohl röthlich werdenden Ueberzug von Oxyd. Ne-

belbildung war dabei nicht zu bemerken. Es scheinen also die edelen Metalle, auch die, welche im elektrisirten Sauerstoff sich oxydiren, doch niemals jene Erscheinung, wie die unedelen Metalle, zu veranlassen was mit bereits bekannten Thatsachen in Uebereinstimmung ist.

Indem ich nach dieser Abschweifung zu dem Ausgangspunkt der zuletzt berichteten Versuche zurückkehre, bemerke ich noch, dass ich noch andere Versuche namhaft machen könnte, in denen theilweise Desozonisation des elektrisirten Sauerstoffstroms durch andere Körper bewirkt wird und die Nebel erscheinen, dass aber diese Versuche zweckmässiger bei anderer Gelegenheit geltend gemacht werden, zumal die bisher mitgetheilten genügend zu sein scheinen um die als Ausgangspunkt für dieselben aufgeworfene Frage zu beantworten. Es beweisen nämlich die mitgetheilten Versuche, dass die Nebel, abgesehen von dem in ihnen enthaltenen und sie als solche bildenden Wasser, nicht dem zur Desozonisation angewendeten Körper resp. einem von demselben abstammenden Oxydations- oder Zersetzungsprodukte ihren Ursprung verdanken, denn die in den verschiedenen Versuchen angewendeten, unter den obwaltenden Umständen theilweise oder vollständig desozonisirenden Substanzen sind (abgesehen allein von dem Wasser, welches unten zur Erörterung kommen wird) chemisch so manchfaltig verschieden, dass sie nicht sämmtlich etwa ein und denselben nebelbildenden Stoff von sich aus zu liefern vermögen.

Aber nun wird man vielleicht einwenden, dass in allen mitgetheilten Versuchen je ein besonderer stets der zur Desozonisation angewendeten Lösung entstammender Körper als Nebelbildner fungirt haben möge, dass mit anderen Worten der Nebel vielleicht in jedem Versuch ein chemisch besonderer gewesen sei. Ich muss vielleicht auf einen derartigen Einwand um so mehr gefasst sein, als ja bekanntermassen manche Flüssigkeiten an der Luft rauchen, d. h. zur Bildung farbloser Nebel Veranlassung geben, welche zwar theilweise noch niemals näher untersucht worden sind und deren chemische Beschaffenheit man mit Sicherheit nicht kennt, welche aber doch in manchen Fällen ganz offenbar von chemisch verschiedener Natur zu sein scheinen. Was also jenen

Einwand in Bezug auf die hier in Rede stehenden Nebel betrifft, so dürfte es zunächst schwer sein, für mehre der aufgeführten Versuche irgend ein dem zur Desozonisation angewendeten Körper möglicherweise entstammendes Produkt der Oxydation oder Zersetzung nur vermuthungsweise namhaft zu machen, dem die Bildung solcher Nebel, um die es sich hier handelt, zugeschrieben werden könnte. Aber gründlicher und sicherer wird der in Rede stehende Einwand durch den Nachweis widerlegt, dass in der That in allen jenen Versuchen der im elektrisirten desozonisirten Sauerstoffstrom mit Wasserdampf gebildete Nebel chemisch Ein und Dasselbe ist, die in dem Einwande vorausgesetzten chemischen Verschiedenheiten des Nebels nicht existiren. Es ist nämlich der in meinen Versuchen auftretende Nebel folgendermassen charakterisirt: durch noch so gründliches Waschen des nebeligen Sauerstoffstroms mit Wasser, sei es durch Schütteln des aufgefangenen Nebels mit Wasser oder durch Durchleiten durch Kugelröhren u. dgl. zur Beförderung von Absorption geeigneten Vorrichtungen, wird jener Nebel nicht nur nicht zerstört, nicht einmal geschwächt oder vermindert, sondern im Gegentheil, wenn er vor der innigen Berührung mit Wasser noch nicht das den Umständen entsprechende Maximum der Dichtigkeit hatte, so erlangt er es grade durch alle jene Manipulationen, welche geeignet sind, die in einem Gasstrom enthaltenen oder mitgerissenen in Wasser löslichen festen oder flüssigen Bestandtheile demselben zu entziehen. Man kann ferner den nebeligen Sauerstoffstrom durch verdünnte Schwefelsäure und durch verdünnte Alkalilösungen waschen lassen, ohne dass dadurch der Nebel zerstört wird. Mit einem Wort die in meinen Versuchen unter genannten Umständen erscheinenden Nebel sind weder sauer, noch alkalisch, bestehen weder aus einem in Wasser löslichen, noch auch aus einem unlöslichen Körper, sie sind nur eine mechanische oder adhäsive Vereinigung von Sauerstoff und Wasser, und wenn man dieselben gewaschen in einem trocknen reinen Glasbehälter sammelt, so verschwinden sie nach und nach, indem die Nebelbläschen langsam zu Boden sinken und feine Flüssigkeitstropfen an der Wand des Gefässes absetzen, welche Flüssigkeit Nichts Anderes ist, als Wasser, welches möglicherweise unter

Umständen sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd enthalten kann. Durch englische Schwefelsäure oder über Chlorcalcium oder über wasserfreie Phosphorsäure geleitet verschwinden die Nebel indem ihnen das Wasser entzogen wird, aber von Neuem mit Wasser in Berührung gebracht bildet der Sauerstoff von Neuem einen Nebel, jedoch schwächer, als vor der Trocknung (hierüber vergl. unten). Die nicht gewaschenen Nebel können freilich, wie ich das schon früher ausführlich erörtert habe, Stoffe mit sich führen, die aus den zur Desozonisation angewendeten Reagentien stammen, so Jod und Jodsäure in sehr geringen Mengen (s. unten) aus Jodkaliumlösung, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, wahrscheinlich auch Spuren von salpetersaurem Ammoniak aus oben genannten ammoniakhaltigen reducirenden Flüssigkeiten, aber nicht alle zur Desozonisation geeigneten Reagentien liefern solche Verunreinigungen, und von solchen Verunreinigungen lassen sich jene Nebel befreien, und sie sind es nicht, welche den Nebel bilden, sie sind zum Theil sogar von der Art und in so kleinen Mengen zugegen, dass sie gar nicht sichtbar sind, wenn in einem Gasstrom enthalten oder suspendirt, geschweige denn solche dichte Nebelmassen bildeten, um die es sich in jenen Versuchen handelt, durch welche bei einer Dicke von wenigen Zoll eine Kerzenflamme unsichtbar gemacht werden kann. Das zur Charakteristik jener Nebel eben Angeführte erschöpft dieselbe keineswegs, genügt aber an dieser Stelle zum nunmehr meiner Meinung nach gelieferten Beweise, dass das der Nebelbildung abgesehen vom Wasserdampf zum Grunde Liegende nicht aus dem zur Desozonisation angewendeten Reagens stammt, nicht ein Bestandtheil oder Produkt desselben ist.

Nun sind aber die Bedingungen dafür, dass der Wasserdampf in dem elektrisirten desozonisirten Sauerstoffstrom zu Nebel verdichtet wird, auch nicht in der bekannten Weise durch Temperaturänderungen gegeben, denn erstens ist die Ozonabsorption durch das vorgelegte reducirende Reagens meistens (mit besonderer Ausnahme des pyrogallussauren Alkalis) gar nicht mit einer merklichen Temperaturerhöhung verbunden, vermöge welcher von Abkühlung des Wasserdampfes über dem Reagens die Rede sein könnte, und zweitens kann man sich leicht überzeugen,

dass wenn man aus absichtlich erhitztem Wasser heissen, also mit Bezug auf einen zu durchsetzenden kühlern Raum den Sättigungspunkt an Dichtigkeit weit übertreffenden Wasserdampf durch eine Wasservorlage von gewöhnlicher Temperatur leitet, die Verdichtung des Dampfes in diesem Wasser stattfindet und, wenigstens was die Geschwindigkeit des Gasstroms innerhalb der bei meinen Versuchen stattfindenden Bedingungen betrifft, niemals ein Schwaden über dieser Wasservorlage entsteht, so lange nicht dieses Wasser selbst so weit erwärmt ist, dass es die Temperatur der Umgebung weit übertrifft, weshalb auch in einem solchen Falle, in welchem allerdings, wie bei Anwendung alkalischer Pyrogallussäure-Lösung, starke Erwärmung bei der Ozonabsorption stattfindet, doch die über dem vorgelegten, etwa auch noch gekühlten, Wasser erscheinenden Nebel nicht auf eine vermöge der Abkühlung stattfindende Verdichtung zurückgeführt werden können. Bei den oben beschriebenen unter Anwendung der Luftpumpe und des elektrolytischen Sauerstoffs angestellten Versuchen entstehen die Nebel unter fortwährender Verdichtung des Sauerstoffs, also unter und trotz fortwährender Temperaturerhöhung und somit Steigerung des Sättigungspunktes.

Somit ist nun — und zwar, so viel ich sehe, ohne eine Lücke zu lassen — der Beweis geführt, dass die Bedingungen zu der hier in Rede stehenden Nebelbildung vollständig gegeben sind mit dem reinen trocken elektrisirten, theilweise oder vollständig desozonisirten Sauerstoff und dem Wasser. Dieser Satz gewährt aber immer noch die Möglichkeit für mehre verschiedene Auffassungen, welche jetzt zu erörtern sind.

Als bekannte Bestandtheile des reinen trocken elektrisirten Sauerstoffstroms hat man zwei, nämlich den gewöhnlichen Sauerstoff, so weit er durch die Elektricität nicht verändert wurde, und das Ozon. Der nicht elektrisirte, d. i. der durch die Elektricität nicht veränderte Sauerstoff, liefert, wie wiederholt hervorgehoben wurde, unter allen genannten Versuchsbedingungen mit einziger Ausnahme des Falles der Anwendung von gewissen Schwefelammoniumpräparaten, auf welchen ich noch besonders einzugehen habe, die Bedingung zu jener Nebelbildung nicht; es würde daher zunächst zu prüfen sein, ob dem Ozon die Eigenschaft

zugeschrieben werden kann, den Wasserdampf zu Nebelbläschen zu condensiren.

Dass solche Annahme ganz unmöglich ist, wird durch zwei Thatsachen bewiesen. Wenn man den elektrisirten Sauerstoffstrom durch Lösungen von Jodkalium, pyrogallussaurem Alkali, Ferrocyankalium, Schwefelalkalien u. s. w. leitet, so wird darin das Ozon vollständig absorbirt, und es erscheinen dann die Nebel nicht nur, sondern sie treten sogar ungleich stärker auf, als in den Fällen, in denen nur theilweise Absorption des Ozons vorher stattfand. Vollständige Absorption des Ozons durch eines jener reducirenden Mittel heisst, dass keine Spur von dem Stoff, welcher so intensiv den Geruch afficirt, welcher feuchtes Silber sofort zu Superoxyd oxydirt, welcher reines neutrales Jodkalium oxydirt u. s. w., kurz keine Spur mehr von der so energisch oxydirenden Sauerstoffmodification nachweisbar ist in dem Sauerstoffstrom, nachdem er jene intensiv reducirenden Flüssigkeiten durchsetzt hat, auch dann nicht, wenn man den Gasstrom, nachdem er die reducirende Lösung durchsetzt hat, zunächst wieder trocknet, ihm das Nebelwasser entzieht, ohne dass er dadurch die Fähigkeit, von Neuem Wasserdampf zu condensiren, zu verlieren braucht. Folglich kann der Stoff, dessen Gesammtheit von Eigenschaften mit dem Ausdruck Ozon bezeichnet wird, als solcher nicht das Nebel-bildende, das den Wasserdampf zu Bläschen condensirende Agens sein. Dasselbe wird durch die zweite Thatsache bewiesen, dass nämlich der elektrisirte Sauerstoff mit Wasserdampf keine Spur von Nebel bildet, so lange das darin enthaltene Ozon nicht wenigstens theilweise absorbirt, aus dem Gasstrom entfernt wird.

In dem in Fig. IV[c] abgebildeten Apparat besteht der Theil von der aus dem Quecksilberventil F ableitenden Glocke bis zum Ende des in das Kölbchen c tauchenden Einleitungsrohrs aus *einem* Stück Glas, das U Rohr a enthält reine Schwefelsäure, die den Wasserdampf von der Elektrisirungsröhre abhält; b enthält destillirtes Wasser, c Jodkaliumlösung, d wieder Wasser. Diese Vorlagen sind zunächst durch anhaltendes Durchleiten von Sauerstoff so weit rein von Stickstoff, wie es für diesen Versuch genügt, im Uebrigen aber auf das Sorgfältigste gereinigt,

besonders die das Wasser enthaltende Vorlage b, so dass der elektrisirte Sauerstoff, bevor er in die Jodkaliumlösung in c gelangt, mit Nichts in Berührung kommt, als mit Glas, reiner Schwefelsäure und reinem Wasser. Wird der elektrisirte Sauerstoff durchgeleitet, so erscheinen über dem Wasser in b niemals auch nur die geringsten Spuren von Nebel, während nach der Desozonisation in c die Nebel in d sich mächtig bilden. Lässt man die Schwefelsäurevorlage a weg und den elektrisirten Sauerstoff direct durch Wasser und dann durch Jodkaliumlösung gehen, so ändert dies Nichts an dem Versuchsresultat, höchstens dass die nach der Desozonisation auftretenden Nebel noch mächtiger sind (was später erklärt werden wird), und niemals erscheinen in b Nebel[1]). Hier aber müssten doch nothwendiger Weise die Nebel auftreten, die Bedingungen zu ihrer Bildung am Günstigsten sein, wenn das Ozon als solches den Wasserdampf zu condensiren vermöchte.

Beide vorstehend erörterte Thatsachen beweisen unwiderleglich, dass das Ozon als solches, d. h. im freien Zustande den Nebel mit Wasserdampf nicht bildet.

Somit könnte das Ozon nur noch im nicht freien Zustande, also in chemischer Verbindung mit einem andern Körper als etwaige Ursache der Wasserdampfverdichtung in Frage kommen. Man könnte fragen, ob nicht allemal da, wo das Ozon zur Absorption gebracht, in chemische Verbindung eingeführt wird, unter Anderm eine solche gasförmige oder flüchtige Verbindung des Ozons entstünde, die die in Rede stehende Eigenschaft besässe. Nach den oben bereits mitgetheilten Versuchen könnte hierbei nur eine chemische Verbindung des Ozons mit Wasser in Frage kommen, denn das Wasser ist das Einzige, was allen zur theilweisen oder vollständigen Desozonisation angewendeten Mitteln gemeinsam ist, und es sind in jenen Nebeln, wenn sie rein sind, keine andere Elemente nachweisbar, als Sauerstoff und Wasserstoff. Die zu prüfende Ver-

1) Diese Angabe steht im Widerspruch mit einer Angabe in meinen früheren „Untersuchungen“; es beruhete die letztgenannte auf einem Irrthum in Folge eines Versuchsfehlers, was im weitern Verlauf dieser Mittheilung näher erklärt werden wird.

muthung würde also diese sein, dass in allen oben genannten Versuchen bei der Fixirung des Ozons aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom durch Jodkalium, Ferrocyankalium, Pyrogallussäure u. s. w. in wässrigen Lösungen stets zugleich eine chemische Verbindung eines Theiles des Ozons mit Wasser sich bildete, welche, gasförmig oder flüchtig, ihrerseits die Eigenschaft besässe, mit Wasser noch die mechanische oder adhäsive Verbindung zu Nebelbläschen einzugehen.

Zur Prüfung dieser Annahme muss zunächst noch einmal der Versuch in Betracht gezogen werden, in welchem, wie in dem mit Hülfe der in Fig. IV[c] abgebildeten Vorrichtung angestellten, der elektrisirte Sauerstoffstrom schon vor der Desozonisation durch Wasser geführt wird. Jene der in Rede stehenden Annahme nach vorauszusetzende chemische Verbindung von Ozon und Wasser müsste schon in der vor der Desozonisation passirten Wasservorlage entstehen, denn es könnte doch das Entstehen solcher Verbindung nicht davon abhängig gemacht werden, dass zugleich ein anderer Theil des Ozongehaltes in andere chemische Verbindung mit Jodkalium u. s. w. eintritt. Dann würde das völlige Fehlen jeder Spur von Nebelbildung vor der Desozonisation trotz der Gegenwart der vorausgesetzten gasförmigen oder flüchtigen chemischen Verbindung des Ozons mit Wasser darauf beruhen müssen, dass das übrige freie Ozon die Verbindung daran verhindert, Wasserdampf zu Nebel zu verdichten. Da aber die vorausgesetzte Verbindung von Ozon und Wasser schon vor der Desozonisation in gewisser — man sollte den Umständen nach meinen, in verhältnissmässig grosser — Menge vorhanden wäre, und nun doch bei der Desozonisation durch Oxydation von sei es Jodkalium oder Ferrocyankalium oder Schwefelalkali in wässriger Lösung wiederum eine gewisse Menge jener Verbindung von Ozon und Wasser der Voraussetzung nach entstehen müsste, so würde zu erwarten sein, dass unter diesen Umständen, in welchen also der elektrisirte Sauerstoffstrom schon mit Wasser in Berührung kommt, bevor die theilweise oder vollständige Absorption des Ozons stattfindet, jene Nebel-bildende chemische Verbindung von Ozon und Wasser in grösserer Menge schliesslich vorhanden wäre, folglich auch stärkere Nebelbildung nach der Des-

ozonisation stattfände, als dann, wenn der elektrisirte Sauerstoff vor der Desozonisation nicht zuerst durch Wasser geführt wird. Es tritt aber dieser, wie mir scheint, der zu prüfenden Annahme noch nothwendig zu erwartende Erfolg nicht nur nicht ein, sondern grade das Gegentheil: wie ich schon in meinen früheren Untersuchungen besonders hervorgehoben und auch in dieser Mittheilung oben wieder in Erinnerung gebracht habe, ist es unter allen Umständen ungünstig für die nach der Desozonisation stattfindende Nebelbildung, wenn der elektrisirte Sauerstoff schon vor der Desozonisation mit Wasser in Berührung kommt, die Nebel sind dann weniger dicht und mächtig, und es kann, wenn noch dies oder jenes andere ungünstige oder schädliche Moment (z. B. zu schwache Elektrisirung, nur theilweise Desozonisation) hinzukommt, der in Rede stehende Umstand das Erscheinen der Nebel völlig verhindern, wie ich denn schon früher bestimmt hervorgehoben habe und hier von Neuem betone, dass ein Mislingen der von mir angegebenen Versuche — Reinheit der Reagentien u. s. w. vorausgesetzt, — stets nur darauf beruhet, dass der elektrisirte Sauerstoff vor der Desozonisation feucht ist oder wird, und dass dies Moment um so sorgfältiger zu berücksichtigen ist, mit je schwächerer elektrischer Spannung man operirt.

Es ist ferner in Bezug auf die in Rede stehende Annahme hervorzuheben, dass die vorausgesetzte gasförmige oder flüchtige chemische Verbindung von Ozon und Wasser einerseits auf eine jede andere chemische Beziehung des Ozons übertreffende Affinität zurückgeführt werden müsste, und doch anderseits diese gedachte Verbindung eine der unhaltbarsten und lockersten genannt werden müsste. Denn die gedachte Verbindung würde entstehen neben und trotz der so grossen Affinitäten der im enormen Ueberschuss, in maximaler Dichtigkeit vorhandenen leicht oxydirbaren Körper, wie Jodkalium, Pyrogallussäure, Schwefelalkali u. s. w., und würde auch nicht etwa nachträglich durch solche leicht oxydirbare Körper zersetzt werden, denn wenn man nach vollständiger Desozonisation den Sauerstoffstrom, der ja die vorausgesetzte chemische Verbindung von Ozon und Wasser enthalten würde, abermals durch Jodkaliumlösung oder irgend eine andere jener stark reducirenden Lösungen leitet, so verschwindet

der Nebel resp. die Nebel-erzeugende Ursache nicht. Auf der andern Seite würde die der Voraussetzung nach dieser Nebelbildung zum Grunde liegende chemische Verbindung von Ozon und Wasser doch so wenig stabil, so locker sein, dass sie sich unter den gewöhnlichen Umständen ohne irgend eine gewaltsame oder künstliche Einwirkung im Laufe von 30 Minuten etwa zersetzt, denn wenn man jene Nebel in einem Glasgefäss aufsammelt, so verschwinden sie allmählich im Laufe jener oder etwas längerer Zeit und sind dann mit dem Inhalt des Gefässes ohne neue Elektrisirung nicht wieder zu erzeugen, so dass man also schliessen müsste, dass auch die vorausgesetzte chemische Verbindung von Ozon und Wasser, die den Nebel erzeugen sollte, zerstört, aufgelöst wäre. Solche Hinfälligkeit einer chemischen Verbindung unter nicht merklich geänderten Bedingungen liesse sich wohl nicht vereinigen mit der anderseits nothwendig anzunehmenden enormen Affinität, die beim Entstehen dieser Verbindung wirksam gedacht werden müsste.

Es würde ferner, wenn Das, was nach der Desozonisation des elektrisirten Sauerstoffs den Wasserdampf zu condensiren vermag, eine chemische Verbindung von Ozon und Wasser wäre, zu erwarten sein, dass, wenn man den desozonisirten Sauerstoffstrom vollständig trocknet und darauf höherer Temperatur aussetzt, in Folge der Zerstörung jener Verbindung Wasser nachweisbar wäre: mir ist es nicht gelungen, unter solchen Umständen die Ausscheidung von Wasser nachzuweisen.

Zu allen diesen, wie mir scheint, triftigen Widerlegungen der in Rede stehenden Annahme kommt noch hinzu, dass dieselbe auch nicht einmal, wie es vielleicht scheinen könnte, Dieses für sich gehabt haben würde, sich an Bekanntes anzulehnen: denn die einzige bekannte chemische Verbindung von Wasser und Sauerstoff, das Wasserstoffsuperoxyd, könnte gar nicht einmal als jene der Nebelbildung zum Grunde liegende gedacht werden, weil Wasserstoffsuperoxyd (ganz abgesehen davon, dass dasselbe durch Ozon gar nicht erzeugt wird), wenn es auch als bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig angenommen wird, doch niemals mit Wasserdampf einen Nebel bildet; ich habe mit aus Baryumsuperoxyd erzeugten verhältnissmässig concentrirten und verdünnten wässrigen Lö-

sungen von Wasserstoffsuperoxyd niemals eine derartige Erscheinung beobachtet. Eine von der eben berührten durchaus verschiedene Frage ist es, ob und unter welchen Umständen in dem Wasser jener Nebel Wasserstoffsuperoxyd in geringer Menge enthalten, aufgelöst ist; um diese Frage handelt es sich hier gar nicht, und ich gehe in dieser Mittheilung auf dieselbe, so wie überhaupt auf die Frage über die Wasserstoffsuperoxydbildung und damit auf die Beziehungen meiner Untersuchungen zu denen Schönbein's über das Antozon noch nicht wieder ein; ich bin damit beschäftigt, auch diesen Theil meiner früheren Untersuchungen einer Revision und weitern Ausführung zu unterwerfen, deren Ergebnisse künftiger Mittheilung vorbehalten bleiben.

Nach dieser Abschweifung zu der Hauptfrage zurückkehrend glaube ich es als bewiesen ansehen zu dürfen, dass es weder das Ozon als solches, noch eine bei der Desozonisation des elektrisirten Sauerstoffs entstehende chemische Verbindung des Ozons sein kann, welche den Wasserdampf zu Nebeln zu condensiren vermag. Dann aber muss in dem reinen trocken elektrisirten Sauerstoff ausser dem übrig bleibenden gewöhnlichen Sauerstoff und dem Ozon noch ein dritter Körper, ein dritter Sauerstoffzustand oder eine Sauerstoffmodification enthalten sein, der die Nebelerzeugung zuzuschreiben ist. Dieser Schluss, welchen ich schon aus meinen früheren Untersuchungen gezogen habe, scheint mir, soweit unsere Kenntnisse in diesem Gebiete bisjetzt reichen, sämmtlichen Thatsachen, sowohl den bisher bekannten, als auch den im Folgenden noch mitzutheilenden, am Besten zu entsprechen: ich kenne keine Annahme, der dieselben sich ungezwungener fügen, und keine Thatsache, welche jenen Schluss aufzugeben fordert.

Durch die Einwirkung elektrischer Spannung entstehen aus dem gewöhnlichen Sauerstoff zwei Modificationen oder Zustände desselben, welche zusammen den elektrisirten Sauerstoff bilden; der eine Bestandtheil desselben ist das Ozon, den andern habe ich früher — mit Rücksicht auf seine zunächst und am Meisten in die Augen fallende und hier allein in Betracht gezogene Eigenschaft — Atmizon und dann — im Anschluss an Schönbein's bekannte Untersuchungen — Antozon

genannt. Wenn ich auch im Folgenden mich der Kürze wegen dieses letztern Ausdrucks wieder bedienen werde, so möge das als unpräjudicirlich gelten für eine, wie schon bemerkt, beabsichtigte Revision und Erweiterung derjenigen meiner früheren Untersuchungen, welche mir den Anschluss an Schönbein's Bezeichnung zu rechtfertigen schienen.

Das Ozon und das die Nebel erzeugende d. h. den Wasserdampf zu Bläschen verdichtende Antozon werden durch die Elektricität — wie später noch besonders zur Erörterung kommt durch die elektrische *Spannung* — in einem gewissen ursprünglichen Mengenverhältniss erzeugt, je mehr von dem Einen desto mehr auch von dem Andern, und es besteht zwischen beiden unter Anderm die Beziehung, dass das freie Ozon eine gewisse, etwa als äquivalent zu bezeichnende Quantität Antozon in so fern gebunden hält, als es dieselbe daran verhindert, den Wasserdampf zu condensiren, so zwar, dass, so lange das ursprüngliche Mengen-Verhältniss beider, wie sie durch Elektrisiren entstehen, besteht, sämmtliches Antozon in genannter Weise gebunden ist und seine Beziehung zum Wasserdampf erst entfalten kann, wenn dies ursprüngliche Verhältniss durch Verminderung des Ozongehaltes verändert ist, in dem Masse mehr, je vollständiger das Ozon aus dem elektrisirten Sauerstoff weggenommen wird, ohne dass gleichzeitig auch Bindung oder Zerstörung des Antozons stattfindet (vergl. unten), wozu die oben genannten reducirenden Lösungen geeignet sind. Im feuchten Zustande mit einander in Berührung gelassen nimmt sowohl der ursprüngliche Gehalt an Ozon wie der Gehalt an Antozon ab, wahrscheinlich unter Ausgleichung beider Sauerstoffzustände zu gewöhnlichem Sauerstoff.

Auf das Theoretische weiter einzugehen wird in vorliegender Mittheilung nicht beabsichtigt; ich habe nur in der Kürze die für den Ausdruck u. s. w. zum Grunde gelegte Ansicht skizziren wollen, die ich ausführlicher in meinen früheren Mittheilungen erörtert habe, und ich gehe zu weiteren Beobachtungen über.

In den oben mitgetheilten Versuchen ist eine Reihe oxydirbarer Substanzen aufgeführt worden, bei deren Anwendung zur Desozonisation des elektrisirten Sauerstoffstroms die Antozon-Nebel erscheinen, sobald der vollständig oder theilweise desozonisirte Gasstrom ausreichend Wasserdampf vorfindet. Man wird vielleicht beim Durchgehen jener Versuche die Frage aufgeworfen haben, weshalb dort einzelne solcher leicht oxydirbarer Substanzen als zum Versuch geeignet namhaft gemacht worden seien, und nicht vielmehr sofort eine viel grössere Zahl leicht oxydirbarer Körper, kurzweg alle Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur noch Sauerstoff in dem Zustande des Ozons aufzunehmen vermögen, zusammengefasst seien. Freilich werden die oben aufgeführten Ozon-absorbirenden Stoffe nur ein Theil der zu jenem Versuch geeigneten sein, es kam vorläufig nicht darauf an, sie sämmtlich ausfindig zu machen, aber es würde ein grosser Irrthum sein, wenn man etwa schliessen wollte, dass unter allen Umständen dann, wenn aus dem elektrisirten Sauerstoff das Ozon vollständig oder theilweise absorbirt, in chemische Verbindung übergeführt wird, jene Nebel mit Wasserdampf entstehen müssten. Es giebt eine zweite Kategorie oxydirbarer Substanzen, welche zwar auch das Ozon des elektrisirten Sauerstoffs leicht vollständig absorbiren können, aber den die Nebel bildenden Sauerstoff gleichfalls vollständig zum Verschwinden bringen. Die hieher gehörigen Thatsachen sind, wie mir scheint, zum Theil von sehr grossem Interesse.

Leitet man den elektrisirten Sauerstoffstrom durch eine concentrirte wässrige Lösung von reiner Pyrogallussäure, so kann man es leicht dahin bringen, durch passende Regulirung der Schnelligkeit des Sauerstoffstroms, genügende Höhe der von den nicht zu grossen Gasblasen zu durchsetzenden Schicht der Lösung, dass selbst ein starker Ozongehalt vollständig absorbirt wird, und der die Lösung verlassende Sauerstoffstrom durchaus nicht mehr auf Jodkaliumkleister reagirt. Die Pyrogallussäurelösung nimmt unter der Ozonabsorption rasch eine (wenn das Reagens rein war) schön hyacinth-rothe Farbe an, indem höchst wahrscheinlich dieselbe Zersetzung stattfindet, wie beim Durchleiten von Chlor, welches nach Stenhouse die reine Lösung der Pyrogallussäure ebenfalls in eine

hyacinthrothe Flüssigkeit verwandelt. Man sollte also meinen mit Rücksicht auf die obigen Versuche, dass der durch die freie Pyrogallussäure desozonisirte Sauerstoff nun Nebel mit Wasserdampf bildet, wie der durch pyrogallussaures Alkali desozonisirte elektrisirte Sauerstoff: dies ist nicht der Fall, nicht die geringste Spur von Nebeln erscheint, so wenig über der Lösung der Pyrogallussäure, wie über vorgelegtem Wasser, so lange man den Versuch auch fortsetzen mag; sobald man aber während des sonst ganz unangetasteten Versuchs durch ein dazu vorbereitetes in die Lösung der reinen Pyrogallussäure tauchendes Trichterrohr genügend Natronlauge zufliessen lässt, so verwandelt sich die bis dahin klare, schön rothe Lösung in die bekannte tief braunschwarze von einer sog. moderartigen Materie trübe Flüssigkeit, und sofort platzt von nun an jede Blase des elektrisirten Sauerstoffstroms, der seinen sämmtlichen Ozongehalt nach wie vor in der Lösung verliert, mit einem dichten weissen Nebel, der über dem vorgelegten Wasser noch dichter wird.

Offenbar wirkt also die freie Pyrogallussäure in ganz anderer Weise auf den elektrisirten Sauerstoff, wie die an Alkali gebundene Säure, beide absorbiren zwar leicht vollständig den Ozongehalt desselben und lassen sich durch dasselbe oxydiren, aber die freie Säure bringt daneben auch vollständig den sonst Nebel-bildenden Sauerstoff zum Verschwinden, die an Alkali gebundene Säure thut dies nicht oder wenigstens nicht vollständig, was vorläufig noch nicht zu entscheiden ist. Nun ist es wohl gewiss, dass wenn die freie Pyrogallussäure oxydirt wird, andere Produkte entstehen, die Oxydation einen andern Verlauf nimmt, als wenn dieselbe bei Gegenwart von Alkali stattfindet, somit liegt es auch gewiss am Nächsten zu vermuthen, dass jene merkwürdige Differenz im Verhalten des elektrisirten Sauerstoffs darauf beruhet, dass die Oxydation der freien Pyrogallussäure erfolgt unter Fixirung beider Bestandtheile des elektrisirten Sauerstoffs, des Ozons und des Antozons, in chemische Verbindung, die Oxydation der Säure bei Gegenwart von Alkali dagegen unter Fixirung nur des einen jener beiden Bestandtheile des elektrisirten Sauerstoffs oder wenigstens nur unter theilweiser Fixirung auch

des andern Bestandtheils. Ich kann für jetzt nichts beibringen zur Prüfung dieser Vermuthung; aber sie ist auch augenblicklich nicht die Hauptsache, in diesem Gebiet kommt es zunächst darauf an, Thatsachen zu sammeln, bei deren Verzeichnung ein Erklärungsgedanke wohl erlaubt sein wird.

Ein anderes meiner Meinung nach höchst wichtiges hieher gehöriges Beispiel bildet das unterschwefligsaure Natron. Leitet man den elektrisirten Sauerstoffstrom durch die concentrirte wässrige Lösung dieses Salzes, so wird gleichfalls ein selbst bedeutender Ozongehalt unter Bildung von schwefelsaurem Salz vollständig absorbirt, so dass der Gasstrom nicht die geringste Ozonreaction mehr giebt; aber es erscheint keine Spur von Nebel, weder über der Lösung, noch über vorgelegtem Wasser. Dieses Ergebniss erscheint mir deshalb besonders bemerkenswerth, weil bei Desozonisation des elektrisirten Sauerstoffs durch schwefligsaures Natron die Nebel erscheinen. Unterschwefligsaures Natron bringt also während der Desozonisation auch den Nebel-bildenden Sauerstoff zum Verschwinden, während schwefligsaures Natron den letztern vollständig oder wenigstens theilweise (was noch nicht entschieden werden kann) passiren lässt; in beiden Fällen wird die Säure zu Schwefelsäure oxydirt. Da nun um schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren auf je zwei Aequivalente der Säure oder des Schwefels zwei Aeq. Sauerstoff eintreten, um unterschweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren aber auf je ein Aeq. der Säure oder auf je zwei Aeq. des Schwefels vier Aeq. Sauerstoff eintreten, so liegt es, wie mir scheint, am nächsten zur Erklärung jener Differenz im Verhalten der beiden Säuren zum elektrisirten Sauerstoff zu vermuthen, dass, während die schweflige Säure nur Ozon aufnimmt, die unterschweflige Säure ausser Ozon auch das Antozon, den zweiten Bestandtheil des elektrisirten Sauerstoffs, aufnimmt, um zu Schwefelsäure zu werden, so dass also die 2 Mal 2 Sauerstoffatome, die ein Aeq. unterschweflige Säure aufnimmt bei der Oxydation zu Schwefelsäure, nicht gleichwerthig oder identisch sein würden, sondern das eine Paar, durch dessen Fixirung die unterschweflige Säure auf die Stufe der schwefligen Säure gebracht wird, Antozon, das andere Paar,

welches auch je zwei Aeq. schweflige Säure aufnehmen, um zu Schwefelsäure zu werden, Ozon sein würde.

Arsenige Säure wird, wie bekannt, durch den elektrisirten Sauerstoff zu Arsensäure oxydirt; auch dabei kommt nicht nur das Ozon, sondern auch der andere Bestandtheil des elektrisirten Sauerstoffs zum Verschwinden. Benutzt man eine gesättigte Lösung der arsenigen Säure in starker Natronlauge, so gelingt es leicht, wenn die von den Gasblasen zu durchsetzende Schicht der Lösung hoch genug ist, dass ein selbst bedeutender Ozongehalt des elektrisirten Sauerstoffs vollständig absorbirt wird; es erscheinen dann aber auch auf keine Weise Nebel in dem desozonisirten Strom. Ist die Lösung der arsenigen Säure zu verdünnt, oder die Berührung derselben mit dem elektrisirten Sauerstoff zu kurzdauernd für den vorhandenen Ozongehalt, so kann ein Rest des Ozons durchgelassen werden, nimmt man dann diesen durch eine andere desozonisirende Substanz jener ersten Kategorie, Jodkalium oder dgl., fort, so erscheinen schwache Nebel, sehr viel schwächer, als sie sein würden, wenn die Desozonisation überhaupt nur durch ein Reductionsmittel obiger ersten Kategorie bewirkt wäre, zum Beweise, dass wenn das arsenigsaure Natron nicht vollständig desozonisirt, dann auch ein entsprechender oben als äquivalent bezeichneter Theil des Nebelbildenden Sauerstoffs durchgelassen wird. Wiederum scheint mir die in jeder Hinsicht nächstliegende Vermuthung die zu sein, dass, wenn die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird, die beiden dazu in die Verbindung eintretenden Sauerstoffatome nicht identisch sind, sondern das eine das Ozon des elektrisirten Sauerstoffs, das andere Atom der andere Bestandtheil desselben, das Antozon ist, und dass es hierauf beruhet, dass die arsenige Säure je nach Umständen entweder beide Bestandtheile des elektrisirten Sauerstoffs vollständig oder beide in gleichem Masse unvollständig zum Verschwinden bringt. in letzterm Falle nämlich so, dass, wie bei dem ursprünglichen Mengenverhältniss, der Ozonrest grade hinreicht, den Antozonrest zu binden, an der Wasseranziehung zu verhindern.

Concentrirte wässrige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul

absorbirt unter Abscheidung eines gelben basischen Oxydsalzes viel Ozon aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom, aber unter den einfachen Umständen, die ich bei allen diesen Versuchen anwendete, nämlich einfaches Durchleiten durch eine 2 - 4 Cm. hohe Schicht der Lösung bei einer Geschwindigkeit von 2—2,5 Liter in der Stunde und einem bedeutenden Ozongehalt des Sauerstoffs, wurde nicht sämmtliches Ozon durch das salpetersaure Quecksilberoxydul aufgenommen. Gleichwohl könnte man erwarten nach obigen Versuchen, in denen auch nur theilweise Desozonisation stattfand, dass die Nebel mit Wasserdampf gebildet würden; aber dies ist auch hier wiederum nicht der Fall. Lässt man aber den in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls grösstentheils desozonisirten Sauerstoffstrom durch eine zur völligen Desozonisation geeignete andere reducirende Flüssigkeit obiger ersten Kategorie gehen und dann durch Wasser, so erscheinen nun Nebel über diesem resp. etwa auch über der den Rest des Ozons absorbirenden Flüssigkeit, aber dieselben sind relativ schwach, und es ist daher, um sie sich nicht ganz entgehen zu lassen, bei der Wahl des zweiten desozonisirenden Körpers ein Moment zu berücksichtigen, auf welches ich alsbald näher einzugehen haben werde. Das salpetersaure Quecksilberoxydul bringt somit offenbar aus dem elektrisirten Sauerstoff einen Theil des Ozons und einen Theil des Antozons zum Verschwinden, lässt aber, wie unter Umständen die arsenige Säure, von beiden einen andern Theil passiren, und zwar beide in einem solchen gegenseitigen Verhältniss, wie es ursprünglich im elektrisirten Sauerstoff existirt, in solchem Verhältniss nämlich, dass das vom salpetersauren Quecksilberoxydul durchgelassene Ozon die Nebelbildung des gleichfalls durchgelassenen Antozons verhindert, und jenes erst absorbirt werden muss, wenn letzteres Nebel bilden soll.

Dieser Fall, wie er hier bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des arsenigsauren Natrons vorliegt, ist also wohl zu unterscheiden von dem Falle, welcher z. B. bei Anwendung der oben genannten unedlen Metalle oder der mit Natron oder Kali alkalischen Eisenoxydullösung vorliegt, welche gleichfalls das Ozon nur theilweise absorbiren, aber den Antozongehalt des Gasstroms entweder gar nicht

oder nur in geringerm Masse — was wiederum noch nicht zu entscheiden ist — vermindern, so dass schon ohne Absorption des durchgelassenen Restes von Ozon Nebel erscheinen, die aber viel stärker werden, wenn man das Ozon durch ein zweites Reductionsmittel vollends absorbirt werden lässt und dadurch auch den durch dasselbe noch so zu sagen gebundenen Theil des Antozons in Freiheit setzt.

Auf welche Weise bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls zur (theilweisen) Desozonisation es kommt, dass auch der andere Bestandtheil des elektrisirten Sauerstoffs theilweise, in entsprechendem Maasse als solcher verschwindet, darüber enthalte ich mich mit Rücksicht auf die besonderen Verhältnisse, welche grade die hier in Betracht kommenden Quecksilbersalze darbieten, jeder Vermuthung, zumal auch noch das Quecksilber als solches eigenthümliche Beziehungen zu dem elektrisirten Sauerstoff darbietet.

Klarer und von grossem Interesse ist das Verhalten des elektrisirten Sauerstoffs zum Kalihydrat. Die in Fig. IV[d] abgebildete etwa 15 Cm. lange horizontale Glasröhre, welche mittelst des angeschmolzenen Glöckchens die Gasleitung vom Quecksilberventil F, Ende der Elektrisirungsröhre, aus übernimmt, kann von dem Halse a aus mit etwa 1—2 Cm. langen Stücken von Aetzkalistangen gefüllt werden, der Hals a wird dann mittelst eines mit Paraffin überzogenen Korkes verschlossen. Leitet man den elektrisirten Sauerstoffstrom über die nur eben oberflächlich feuchten Kalihydratstücke, so überziehen sich die zuerst getroffenen, etwa auf die Länge von 4 Cm. vom Anfang der horizontalen Röhre, sofort mit tief pomeranzengelben Kaliumsuperoxyd; die übrigen Stücke bleiben ganz unverändert, wie lange der Versuch auch dauert, und der die Röhre verlassende Sauerstoffstrom ist völlig frei von Ozon und von Antozon, reagirt weder auf Jodkalium noch bildet er mit Wasser eine Spur Nebel, die auch in der Kalihydratröhre durchaus nicht auftreten. Das feuchte Kalihydrat bringt also den ganzen Ozon- und Antozongehalt des elektrisirten Sauerstoffs zum Verschwinden, während jene zuerst getroffenen Kalihydratstücke, so lange der Versuch dauert, fortwährend von einer Schicht Superoxyd überzogen gehalten werden,

die aber weder an Dicke, noch an Ausdehnung zunimmt bei längerer Dauer des Versuchs. Sobald man das Elektrisiren des Sauerstoffs unterbrochen hat und gewöhnlicher Sauerstoff allein durch die Röhre geht, verschwindet der gelbe Ueberzug von Superoxyd wieder, und bei abermaligem Elektrisiren entsteht er sofort, wie das erste Mal wieder u. s. w. Da nun das Kaliumsuperoxyd in Berührung mit Wasser sich rasch zersetzt, und da die Menge des Superoxyds in dem elektrisirten Strom über ein gewisses gleich im Anfang schnell erreichtes Maass hinaus nicht wächst, so folgt, dass das Kaliumsuperoxyd in jenem Versuch in fortwährendem Entstehen und Wiederverschwinden erhalten wird, und dass dabei, ohne dass das Maass des chemischen Effects zunimmt, fortwährend sämmtliches Ozon und Antozon zum Verschwinden kommt, sofern der bei der Zersetzung des Kaliumsuperoxyds durch Wasser frei werdende Sauerstoff, wie bekannt, gewöhnlicher Sauerstoff ist. An Stelle des nicht wachsenden chemischen Effects tritt für die zum Verschwinden gekommenen Affinitäten des Ozons und Antozons die Wärme auf, welche bei der Zersetzung des Kaliumsuperoxyds mit Wasser frei wird. — Wenn man den Versuch mit stärker befeuchteten oberflächlich im Zerfliessen begriffenen Kalihydratstücken anstellt, so unterscheiden sich die Erscheinungen nur darin von dem Versuch mit weniger feuchten Stücken, dass die Schicht Superoxyd sich weiter ausgedehnt erzeugt und erhält, während sie an Mächtigkeit auf dem einzelnen Stück geringer ist, offenbar in Folge der theilweisen Bedeckung der Stücke mit Lauge; aber man sieht unter diesen Umständen die fortwährend vor sich gehende Zersetzung des Superoxyds, nämlich die fortwährende Gasentwicklung besser an den die Flüssigkeit durchbrechenden Gasblasen.

Wenn das Kalihydrat ganz trocken ist, so wird es vom elektrisirten Sauerstoff nicht in Kaliumsuperoxyd verwandelt, überhaupt durch denselben nicht verändert. Dieser Versuch erfordert absolute Trockenheit; die in Fig. IV^d abgebildete Röhre, im Luftbade getrocknet, wird noch heiss möglichst schnell mit den Kalistangen gefüllt und und bei a verschlossen; dann wird der wie immer zuletzt über wasserfreier Phosphorsäure getrocknete, wie immer kohlensäurefreie Sauerstoffstrom anhaltend

durchgeleitet, während das Austrittsröhrchen der Kaliröhre in englische Schwefelsäure taucht und die Röhre etwa noch durch eine Weingeistflamme erhitzt wird. Wird dann der Sauerstoffstrom elektrisirt, so verändert sich das Kalihydrat gar nicht, und Ozon und Antozon kommen nicht merklich vermindert aus dem Austrittsröhrchen hervor. Das Kalihydrat reagirt aber unter diesen Umständen auf die kleinste Spur von Wasserdampf mit einem gelben Anflug von Superoxyd, der z. B. schon dann auf den letzten Stücken in der Röhre entsteht, wenn das Austrittsröhrchen statt in englische Schwefelsäure in eine wässrige Lösung, z. B. in Jodkaliumlösung zur Desozonisation, taucht.

Wiederum scheint es mir die nächstliegende und einfachste Vermuthung zu sein, dass das Kaliumoxyd, wenn es im elektrisirten Sauerstoffstrom zum Superoxyd oxydirt wird, beide Bestandtheile desselben, das Ozon und das Antozon fixirt, was in der einfachsten Weise vorstellbar ist, wenn man die von Gay-Lussac und Thénard für das Kaliumsuperoxyd gefundene Zusammensetzung zum Grunde legt, nämlich KO_3, so dass das Kaliumoxyd auf je ein Aeq. Kalium noch zwei Aeq. Sauerstoff aufnehmen muss; wenn nach Harcourt das gelbe Superoxyd $= KO_4$ ist, so würde darum doch auch obige Vermuthung aufrecht zu erhalten sein.

Die dritte Abänderung des Versuchs mit Aetzkali besteht darin, dass man das Kalihydrat gradezu in wässriger Lösung dem elektrisirten Sauerstoffstrom vorlegt. Natürlich kann unter diesen Umständen, nämlich in der Lösung kein Kaliumsuperoxyd auf die Dauer unterhalten werden, wie auf der Oberfläche von nur befeuchteten Kalihydratstücken, und so verändert sich denn auch die Kalilauge während des Versuchs gar nicht; nur in dem Einleitungsröhrchen kann, wenn der trocken eintretende Gasstrom den Absatz einer Schicht nur noch feuchten Aetzkalis an der Wand bewirkt, dieser Absatz pomeranzengelb durch Superoxyd werden. Aber auch wenn man dies verhindert wird der Gehalt des elektrisirten Sauerstoffstroms an Ozon und Antozon sehr bedeutend in der Kalilauge vermindert, um so bedeutender, je concentrirter sie ist, doch habe ich unter keinen Umständen den ganzen Ozon- und Antozongehalt

des elektrisirten Sauerstoffs durch gelöstes Aetzkali, so wie durch feuchte Aetzkalistücken es der Fall sein kann, zum Verschwinden kommen gesehen. Es wirkt also die Kalilauge der Art nach ebenso auf den elektrisirten Sauerstoff ein wie das nur befeuchtete Aetzkali, aber schwächer, was offenbar leicht verständlich ist, und ich meine, dass die Erklärung der Wirkung der Kalilauge durch die vorhergehenden Versuche gegeben ist; denn wenn auch wegen der Gegenwart des vielen Wassers in der ganzen Umgebung jedes Kalitheilchens in der Lauge die Unterhaltung auch der kleinsten Menge von Kaliumsuperoxyd in derselben unmöglich ist, so wird man sich doch wohl im Anschluss an das Ergebniss der vorhergehenden Versuche vorstellen müssen, dass auch in der Lauge ein fortwährendes Entstehen und Wiederverschwinden des Superoxyds stattfindet unter der Einwirkung des elektrisirten Sauerstoffs einerseits, des Wassers anderseits, nur dass diese Zerstörung des Superoxyds in der Lauge sehr viel rascher stets der Erzeugung folgt, und so kein Superoxyd eine irgend merkliche Zeit thatsächlich vorhanden ist. So aufgefasst könnte man die Wirkung der Kalilauge auf das Ozon und Antozon wiewohl unklarer, auch eine „katalytische“ nennen, oder die scheinbar sog. „katalytische“ Wirkung der Kalilauge, die ja immer erst zu erklären ist, würde ihre Erklärung finden in dem leichter übersehbaren, aber im Uebrigen gleichartigen Resultat der Versuche mit den feuchten Aetzkalistücken.

Als ich jene Röhre Fig. IV[d] statt mit Kalihydratstangen mit groben Stücken von Aetznatron, eben feucht, füllte und den elektrisirten Sauerstoffstrom darüber leitete, wurden, ganz analog der Erscheinung beim Kalihydrat, die zuerst getroffenen Stücke Natronhydrat an der Oberfläche rasch hellgelb, etwa als matt schwefelgelb zu bezeichnen, und dabei blieb es auch hier, die Menge des gelben Körpers nahm nicht zu, so lange der Versuch auch fortgesetzt wurde, und der grösste Theil der Aetznatronstücke blieb, so viel ich bemerken konnte, ganz unverändert. Sobald an Stelle des elektrisirten Sauerstoffs nur gewöhnlicher Sauerstoff durchgeleitet wurde, verschwand, so weit nicht vollkommene Trocknung stattgefunden hatte, der gelbe Ueberzug wieder. Dass hier der analoge

Process stattfand, wie beim Kalihydrat, kann wohl keinem Zweifel unterliegen, aber welchem der verschiedenen als Natriumsuperoxyd beschriebenen Körpern jener rein hellgelbe Ueberzug des Natronhydrats entspricht, weiss ich nicht; von einer in früheren Mittheilungen erwähnten schmutzig-grüngelben Farbe war hier Nichts zu bemerken.

In einer Beziehung aber unterschied sich das Resultat des Versuchs von demjenigen mit Kalihydrat: unter ganz denselben Umständen nämlich, unter denen während der fortdauernden Unterhaltung des Kaliumsuperoxyds im Anfang der Röhre sämmtliches Ozon und Antozon zum Verschwinden kam, blieb in dem Versuch mit Natronhydrat immer ein nicht unansehnlicher Theil des Ozongehalts des Sauerstoffstroms übrig, und dabei war weiter bemerkenswerth, dass allerdings von dem Nebelbildenden Sauerstoff gleichfalls ein Theil noch aus der Natronröhre hervorkam, jedoch so wenig, dass die gewöhnlichen desozonisirenden Mittel, um die Nebel entstehen zu lassen, nicht ausreichten, sondern eine besonders günstige Anordnung getroffen werden musste, worauf ich alsbald näher eingehen werde. Ohne mich hierüber schon ganz bestimmt aussprechen zu wollen schien es mir im Vergleich zu vielen anderen Erfahrungen, dass nach der Menge des vom Natronhydrat durchgelassenen Ozons eine intensivere, d. h. weniger leicht ganz zu verhindernde Nebelbildung zu erwarten gewesen wäre, so dass hier vielleicht im Verhältniss mehr Ozon, als Antozon von dem desozonisirend wirkenden Körper durchgelassen wurde. Vielleicht steht dieses von allen bisher erörterten Fällen dem Sinne nach abweichende Verhältniss im Zusammenhang damit, dass überhaupt nicht sämmtliches Ozon und Antozon in der Natronröhre zum Verschwinden kam, da doch die Röhre noch so viele Aetznatronstücke enthielt, die, wie die zuerst getroffenen Stücke, hätten oberflächlich höher oxydirt werden können. Ob diese Eigenthümlichkeiten gegenüber dem Versuch mit Kalihydrat schliesslich in Zusammenhang stehen mit dem Unterschiede in der Zusammensetzung des Kaliumsuperoxyds und des Natriumsuperoxyds, darüber wage ich keine Vermuthung.

Aus sämmtlichen im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen über

das Verhalten des elektrisirten Sauerstoffs zu solchen oxydirbaren Körpern, welche im Allgemeinen als desozonisirende bezeichnet werden können, ergiebt sich, um dies Resultat hier kurz zusammenzufassen, dass diese desozonisirend wirkenden Körper, soweit sie bisjetzt geprüft sind, in zwei Klassen zerfallen, die der ersten Klasse absorbiren das Ozon, bringen aber nicht oder nicht vollständig auch die in dem elektrisirten Sauerstoff enthaltene Ursache der Nebelbildung d. i. das Antozon nach meiner Bezeichnung, zum Verschwinden, die der andern Klasse absorbiren gleichfalls das Ozon, bringen aber zugleich auch das Antozon zum Verschwinden. In jeder dieser Klassen giebt es solche Körper, welche unter den gewöhnlich eingehaltenen Umständen nicht sämmtliches Ozon des elektrisirten Sauerstoffs absorbiren, in diesem Falle ist es für die Körper der ersten Klasse characteristisch, dass sie dann doch stets das Ozon in solchem Verhältniss zum Antozon absorbiren, dass letzteres Nebel zu bilden nicht ganz verhindert ist, wie es bei ursprünglichem Mengenverhältniss beider der Fall ist, während es in solchem Falle der unvollständigen Desozonisation für die Körper der zweiten Klasse characteristisch ist, dass sie das Ozon und Antozon in solchem Mengenverhältniss durchlassen, wie es ursprünglich existirt und wobei das Antozon an der Nebelbildung verhindert ist. Ob es auch solche Körper giebt, welche das Antozon in relativ grösserer Menge zum Verschwinden bringen, als das Ozon, bleibt vorläufig noch zweifelhaft, das Natronhydrat ist vielleicht ein solcher Körper, doch ist die Beobachtung noch zu unsicher und steht noch zu vereinzelt da. Dass das Verschwinden des Ozons beim Passiren der desozonisirenden Körper auf der Fixirung des Ozons an denselben beruhet, ist nicht zweifelhaft, dass das gleichzeitige Verschwinden des Antozons beim Passiren gewisser desozonisirender Körper gleichfalls auf Fixirung auch dieser Sauerstoffmodification bei der Oxydation solcher desozonisirenden Körper beruhet, halte ich für im höchsten Grade wahrscheinlich; einige besondere Fälle scheinen die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung dieser Annahme zu gewähren, die ich zum Gegenstand künftiger Untersuchung zu machen gedenke. Ist meine Annahme richtig, so sind die desozoni-

sirenden Körper der ersten Klasse solche, welche entweder nur Ozon oder wenigstens Ozon in grösserer Menge, als Antozon, zur Oxydation aufnehmen, die der zweiten Klasse solche, welche Ozon und Antozon in gleichen oder aequivalenten Mengen zur Oxydation aufnehmen, Körper einer etwaigen dritten Klasse würden solche sein, bei deren Oxydation Antozon in grösserer Menge, als Ozon, aufgenommen wird. Wenn es überhaupt deren giebt, so scheinen sie jedenfalls unter sämmtlichen noch nicht mit Sauerstoff gesättigten Körpern die am Wenigsten zahlreichen zu sein.

Die Versuche über die Wirkung des Kalihydrats und Natronhydrats auf den elektrisirten Sauerstoff geben, wie es scheint, Aufschluss über eine Thatsache, welche bezüglich des Experimentirens mit dem elektrisirten Sauerstoff von grosser praktischer Wichtigkeit ist, und welche ich jetzt erörtern muss.

Wenn man Jodkaliumlösung zur Desozonisation des elektrisirten Sauerstoffs anwendet, so wird, wie bekannt, unter Jodausscheidung die Flüssigkeit alkalisch, sie enthält freies Kali. Dieses freie Kali ist nicht ohne Einfluss auf die Erscheinung der Nebelbildung, welche dadurch geschwächt wird. Richtet man einen Versuch so ein, dass man, während der elektrisirte Sauerstoff durch ursprünglich neutrale Jodkaliumlösung und darauf durch Wasser geht, durch ein in die Jodkaliumlösung tauchendes Trichterrohr ohne sonst irgend Etwas an den Versuchsbedindungen zu ändern, Alkali oder Säure zu der Jodkaliumlösung einfliessen lassen kann, so ist leicht zu beobachten, wie auf Zusatz von Aetzkalilösung die Erscheinung der Nebel sehr geschwächt wird, um so mehr, je stärker alkalisch man die Jodkaliumlösung macht, und man kann es dahin bringen, dass die Nebel gar nicht mehr entstehen in dem nach wie vor vollständig desozonisirten Sauerstoffstrom. Neutralisirt man dann die Jodkaliumlösung nach und nach wieder, so treten die Nebel wieder auf. Offenbar hat man es unter genannten Umständen mit demselben Vorgange zu thun, wie beim Durchleiten des elektrisirten Sauerstoffstroms durch reines Kalihydrat, wie oben erörtert: je stärker alkalisch die Jodkaliumlösung ist, desto mehr nähert sich ihre Wirkung auf den elektrisirten Sauerstoff der der oxydirbaren Körper der zweiten Klasse,

welche sowohl das Ozon, wie das Antozon zum Verschwinden bringen. Da nun die ursprünglich neutrale Jodkaliumlösung bei der Absorption des Ozons unvermeidlich alkalisch wird, so ist offenbar die ursprünglich neutral angewendete Jodkaliumlösung nicht ein für die Beobachtung der Nebelbildung günstigstes Desozonisationsmittel. In der That ist die mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung, also eine Lösung von Jodkalium und Jodwasserstoffsäure, ein bei weitem feineres Hülfsmittel zur Prüfung auf die Antozonnebel. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass es sich dabei immer nur um so geringe Concentration der Jodwasserstoffsäure in der Jodkaliumlösung handelt, dass die (der Erscheinung nach) bekannte (dem Wesen nach unbekannte) Nebelbildung der gesättigten Lösung der Jodwasserstoffsäure hier nicht in Betracht kommt, wie denn selbstverständlich beim Durchleiten nicht elektrisirten Sauerstoffs durch die angesäuerte Jodkaliumlösung keine Spur von Nebel entsteht.

Wo es gilt, entweder die Antozonnebel recht dicht oder dieselben unter sonst ungünstigen Umständen überhaupt noch entstehen zu lassen, und namentlich wo es sich um die Prüfung auf sehr wenig Antozon, d. h. auf die Gegenwart von wenig Nebel-bildendem Sauerstoff neben Ozon handelt, da muss nicht neutrale Jodkaliumlösung, sondern mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung zur Desozonisation angewendet werden. Die Salzsäure ist wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Kalis, welches im Einleitungsröhrchen krystallisiren kann, vorzuziehen. Bei meinen früheren Untersuchungen habe ich dieses praktisch höchst wichtige Moment noch nicht gekannt, und daher in gewissen Fällen die Nebel gar nicht zum Vorschein bringen können, wo doch, wie ich später erkannte, neben dem Ozon Antozon vorhanden ist, welches aber in der alkalisch gewordenen Jodkaliumlösung, die nur das Ozon wegnehmen sollte, unberücksichtigter Weise gleichfalls zum Verschwinden gekommen war. Bei Anwendung der gesäuerten Jodkaliumlösung zur Desozonisation sind die Nebel in stärkerm Masse verunreinigt mit Jod, als bei Anwendung alkalischer Jodkaliumlösung, doch können sie gereinigt werden.

Eine vielleicht noch günstigere Anwendungsweise des Jods zur Desozonisation, wenn es sich um den Nachweis von wenig Antozon durch die Nebelbildung handelt, ist die des freien Jods in Wasser gelöst. Wasser, zu welchem man einige Tropfen weingeistiger Jodtinctur gesetzt hat, wenn auch nur so viel, dass die Lösung ganz klar bleibt, ist für gewisse Fälle ein sehr geeignetes Desozonisationsmittel. Das Jodwasser nimmt nicht leicht sämmtliches Ozon auf, wenn man den elektrisirten Sauerstoff in mässig schnellem Strom durchleitet, offenbar wegen der geringen Dichtigkeit des Jods in dem Wasser, aber wenn z. B. nach irgend welchen vorhergehenden theilweisen Desozonisationen nur noch kleine Reste von Ozon vorhanden sind, so ist zur Absorption derselben das Jodwasser besonders gut geeignet, wenn man prüfen will, ob neben den kleinen Ozonmengen auch noch Antozon vorhanden ist, welches ja, wie oben erörtert, in äquivalenter Menge vorhanden sein kann, so dass vor Absorption des Ozonrestes keine Nebel auftreten, zugleich aber auch in so geringer Menge, dass bei der Desozonisation durch ein auch für das Antozon nicht gleichgültiges Reductionsmittel die Nebel doch nicht mehr erscheinen. Das Jodwasser scheint der Existenz und der Freiheit des Antozons gar nicht zu schaden, da auch bei nur theilweiser Desozonisation durch dasselbe sehr mächtige und compakte Nebel zum Vorschein kommen.

Die, um es kurz zu bezeichnen, für die Nebelbildung schädliche Wirkung des freien Kalis oder Natrons in der desozonisirenden Lösung macht sich natürlich auch in solchen Fällen geltend, in denen die Gegenwart von freiem fixen Alkali der Natur der Sache nach gar nicht zu vermeiden ist. So ist es z. B. bei der mit Kali- oder Natronlauge alkalisch gemachten Eisenoxydullösung, von der oben die Rede war, und diese reducirende Flüssigkeit ist daher keineswegs ein empfindliches Prüfungsmittel für Antozonnebel. Auch das pyrogallussaure Natron oder Kali als Desozonisationsmittel leidet an demselben Uebelstande. Es ist in allen diesen Fällen nicht die alkalische Reaction, gleichviel wie hergestellt, welche das für die Erhaltung des Antozons Nachtheilige bedingt, sondern es ist das freie Kali und das freie Natron als solches, vermöge

ihres oben untersuchten Verhaltens zum elektrisirten Sauerstoff, denn sobald man an Stelle des fixen Alkalis Ammoniak setzt, so ist die damit alkalische Desozonisationsflüssigkeit frei von jenem Uebelstande. Das pyrogallussaure Ammoniak ist ein für die in Rede stehenden Versuche viel günstigeres Desozonisationsmittel, als das pyrogallussaure Kali oder Natron, ebenso das weinsaure Eisenoxydul-Ammoniak bedeutend günstiger, als das entsprechende Präparat mit fixem Alkali; und obwohl Schwefelkalium und Schwefelnatrium sehr gut geeignete Desozonisationsmittel sind, bei deren Anwendung, namentlich des Schwefelnatriums, sehr starke Nebelbildung erhalten werden kann, so sieht man doch bei Anwendung des einfach- oder mehrfach Schwefelammonium, dass auch jene erstgenannten Mittel noch längst nicht die günstigste Beschaffenheit haben. Ich habe die Antozonnebel niemals stärker gesehen als bei Desozonisation mit Schwefelammonium, und ohne es gesehen zu haben wird man sich schwerlich einen Begriff machen können von der Dichtigkeit und Compaktheit der in diesem Versuch auftretenden Nebel, welche schon in einer wenige Centimeter dicken Schicht völlig undurchsichtig und undurchscheinend sind. Das Schwefelammonium bringt, während es zu schwefelsaurem Ammoniak, vielleicht unter Bildung zugleich von Salpetersäure, durch den elektrisirten Sauerstoff oxydirt wird, von allen untersuchten Substanzen auf die grösste Menge von Ozon am wenigsten Antozon zum Verschwinden.

Es versteht sich von selbst, dass wenn man ammoniakalische Flüssigkeiten zur Desozonisation anwendet, stets die Nebel in höherm Masse mit Bestandtheilen oder Oxydationsprodukten aus der desozonisirenden Lösung verunreinigt sind, als bei Anwendung fixen Alkalis an Stelle des Ammoniaks; aber alle solche fremde Beimischungen lassen sich durch Waschen der Nebel mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure u. s. w. entfernen und so sich jeder Verdacht beseitigen, als ob etwa Körper wie salpetersaures Ammoniak, oder gar Chlorammonium (welches aber natürlich stets ausgeschlossen war) die Nebel gebildet oder auch nur dazu beigetragen hätten. Doch habe ich mit Rücksicht auf solchen Verdacht, wie schon oben bemerkt, mich bemühet, wo es möglich war,

die fixen Alkalien ebenfalls zu verwenden, wobei freilich aus den erörterten Gründen die Versuche sorgfältiger angestellt werden müssen und leichter mislingen können, wenn sonst noch ein ungünstiger Umstand mitwirkt.

Zum weitern Verständniss der viel günstigern Wirkung des Ammoniaks in jenen Versuchen gegenüber den fixen Alkalien ist es nothwendig, das Verhalten des reinen Ammoniaks zum elektrisirten Sauerstoff in Betracht zu ziehen. Leitet man den Gasstrom durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit, so wird ein Theil des Ozons absorbirt, über der Flüssigkeit erscheinen Nebel, die sich mit Hülfe geeigneter Schwefelsäurevorlagen von Ammoniak befreien lassen. Das Ammoniak wird, wie schon bekannt ist, durch elektrisirten Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt, welche sich, nachdem der Versuch einige Zeit gedauert hat, in der Flüssigkeit nachweisen lässt. Ich will nicht unterlassen, zu bemerken, dass wenn man bei Anstellung dieses Versuchs, in welchem auch ein Theil des Ozons durchgelassen zu werden pflegt, etwa nach Waschung des nebeligen Gasstroms mit Wasser und Schwefelsäure denselben zuletzt durch ein mit der atmosphärischen Luft in offener Communication stehendes Gefäss gehen lässt, man in dem hier sich absetzenden Nebelwasser leicht eben so viel oder mehr Salpetersäure finden kann, als in der Ammoniakflüssigkeit: diese Salpetersäure stammt nicht von der Oxydation des vorgelegten Ammoniaks her, sondern von der Oxydation des Stickstoffs der atmosphärischen Luft, welche dort Zutritt hatte, wo noch elektrisirter Sauerstoff, Ozon und Antozon, vorhanden war und Wasser, Bedingungen, unter denen, wie ich in meinen früheren Untersuchungen entwickelt habe, der atmosphärische Stickstoff zu Salpetersäure oxydirt wird. Dass dabei unter gleichen Umständen mehr Salpetersäure entstehen kann, als bei der Oxydation des Ammoniaks ist wohl verständlich, da ja in letzterm Falle auf jedes Atom Salpetersäure auch drei Atome Wasser gebildet werden müssen.

Wenn man die Ammoniakflüssigkeit ganz concentrirt anwendet (dieselbe verursachte nicht den geringsten Nebel beim Durchleiten gewöhnlichen Sauerstoffs), so wird leicht ein selbst bedeutender Ozongehalt

des elektrisirten Sauerstoffstroms vollständig oder wenigstens bis auf einen sehr kleinen Rest absorbirt, und es erscheinen viel stärkere, sehr mächtige Nebel, (gewaschen) etwa so wie bei Anwendung von Schwefelammonium. Die Kohlensäure ändert die Beziehungen des Ammoniaks zum elektrisirten Sauerstoff nicht: Lösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie Ammoniakflüssigkeit im elektrisirten Sauerstoffstrom.

Da das Ammoniak somit selbst zu jener ersten Klasse reducirender Körper gehört, bei deren Oxydation entweder nur Ozon oder wenigstens viel mehr Ozon, als Antozon aus dem elektrisirten Sauerstoff zum Verschwinden kommt, so ist es verständlich, dass andere Körper derselben ersten Klasse in Verbindung mit Ammoniak so viel günstiger wirken im Interesse der Nebelerzeugung, als bei Combination mit Kali oder Natron, welche ja selbst zu jener zweiten Klasse reducirender Körper gehören und somit einen Theil der für die Nebelerzeugung günstigen Wirkung eines Körpers erster Klasse durch ihre Wirkung aufzuheben vermögen.

So wie jedes Schwefelammoniumpräparat mit grösster Energie das Ozon des elektrisirten Sauerstoffs absorbirt und dabei das Antozon in grösster Menge passiren lässt, also den Gegensatz im Verhalten zum Ozon und Antozon im Maximo zeigt, so giebt es auch gewisse Schwefelammoniumpräparate, welche selbst im Stande sind, den gewöhnlichen Sauerstoff zu polarisiren, wie der feuchte Phosphor, und, indem unter Oxydation das Ozon absorbirt wird, Antozonnebel-Bildung zu veranlassen. Schon lange ist unter dem Namen Liquor fumans Boylii oder flüchtige Schwefelleber ein Schwefelammoniumpräparat bekannt, welches an der Luft weisse Nebel bildet, und es ist auch weiter bekannt, dass diese Flüssigkeit nur mit Sauerstoff Nebel bildet, nicht in Wasserstoff oder in Stickstoff. Man kann sich sehr einfach ein solches mit Sauerstoff Nebel bildendes Schwefelammoniumpräparat verschaffen: jedes nicht vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigte Präparat, wenn es wiederum auch nicht zu wenig Schwefel enthält, ist ein derartiger Liquor fumans. Wenn man z. B. bei der gewöhnlichen Bereitungsweise des Schwefelammoniums den Process unterbricht, bevor das einfach gesättigte Schwefelammonium fertig ist, so bildet die Flüssigkeit mit Sauerstoff, und zwar nur mit

diesem, Nebel; ebenso wenn man zu einfach oder auch mehrfach Schwefelammonium noch wieder Ammoniakflüssigkeit in gewisser Menge hinzufügt. Weder die zu den Präparaten benutzte verdünnte Ammoniakflüssigkeit für sich noch Schwefelwasserstoffwasser für sich giebt mit gewöhnlichem Sauerstoff Nebel, und, wie gesagt und auch bekannt, das vollständig mit Schwefel gesättigte Präparat ebenfalls nicht oder höchstens beim Durchleiten reinen Sauerstoffs durch concentrirte Lösung spurweise; es kommt darauf an, dass das Ammoniak nur bis zu einem gewissen Grade mit Schwefel gesättigt ist, wie denn ja auch jener Liquor fumans Boylii noch mehr Schwefel aufzunehmen vermag und Ammoniak im Ueberschuss enthält. Die in Rede stehende Nebelbildung zeigt sich schon z. B. beim Ausgiessen des geeigneten Präparats, besser, wenn man reinen Sauerstoff durchleitet, während beim Durchleiten von Wasserstoff keine Spur von Nebeln erscheint, die sofort wieder auftreten, wenn man den Wasserstoff wieder durch Sauerstoff verdrängt. Diese Nebel werden stärker, wenn man bei Anwendung eines ziemlich concentrirten Schwefelammoniumpräparats dieselben noch durch Wasser leitet, sie können vollständig gewaschen werden, sie können durch Trocknen als solche zerstört und dann mit Wasser wieder zum Vorschein gebracht werden, es sind Antozonnebel, und während das Schwefelammoniumpräparat dieselben entstehen lässt, wird in der Flüssigkeit Schwefelsäure erzeugt.

Es ist somit klar, dass jenes unvollständig gesättigte Schwefelammonium den gewöhnlichen Sauerstoff polarisirt, das dabei erzeugte Ozon aufnimmt und sich damit oxydirt, wie in stärkerm Masse mit dem schon anderweitig erzeugten Ozon, und das zugleich erzeugte Antozon passiren lässt. Vom Phosphor unterscheidet sich in dieser Beziehung jenes Schwefelammonium nur darin, dass das letztere nicht so energisch auf den gewöhnlichen Sauerstoff wirkt, wie jener, und dass jenes Schwefelammonium sämmtliches selbsterzeugte Ozon auch für sich behält, absorbirt.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass ich bezüglich der vom feuchten Phosphor erzeugten Nebel auf meine früheren ausführlichen Untersuchungen über diesen Gegenstand verweise, denen ich bisjetzt Nichts hinzuzufügen oder abzuziehen Veranlassung habe, obwohl noch

bis in die neueste Zeit die seltsamsten und durchaus irrthümlichen Ansichten über das Wesen dieser Nebel vorgebracht werden. Sodann will ich mich ausdrücklich dagegen verwahren, als ob aus dem, was ich soeben bezüglich der Nebel jenes Liquor fumans behauptet habe, nur im Geringsten ein Präjudiz hinsichtlich der chemischen Beschaffenheit anderer Nebelbildungen, wie sie so manche „an der Luft rauchende" Körper veranlassen, aber noch nicht näher untersucht wurden, abgeleitet werden sollte.

Aus sämmtlichen im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen geht hervor, was hier noch einmal ausdrücklich ausgesprochen werden muss, dass allemal, wenn in dem elektrisirten Sauerstoffstrom die Nebelbildung mit Wasser stattfindet, sich entweder vollständige oder theilweise Absorption des Ozons durch einen vorgelegten desozonisirenden Körper nachweisen lässt. Der Satz gilt nicht auch umgekehrt, denn, wie erörtert, giebt es oxydirbare Körper, welche nachweislich durch elektrisirten Sauerstoff oxydirt werden und das Ozon entweder vollständig oder theilweise aufnehmen, und hinter welchen doch die Nebel nicht entstehen: hier lässt sich entweder nachweisen, dass die Ursache der Nebelbildung ebenfalls stark vermindert wurde in der das Ozon theilweise absorbirenden Flüssigkeit, indem bei nachträglicher gänzlicher Absorption des Ozonrestes mittelst eines andern Reductionsmittels schwache Nebel auftreten, oder aber es sind die Verhältnisse von der Art, dass man auf vollständige Absorption des Antozons neben vollständiger Absorption des Ozons schliessen kann. Im Ganzen ergiebt sich, dass bei einem gewissen Mengen- oder Dichtigkeitsverhältniss der beiden Bestandtheile des elektrisirten Sauerstoffs, wie es unter Anderm stets das ursprüngliche bei der Erzeugung desselben ist, keine Nebelbildung stattfindet, sondern dass dazu der Ozongehalt im Verhältniss zum Antozongehalt vermindert sein muss, und dass die Nebel um so stärker auftreten, je grösser diese relative Verminderung des Ozongehalts ist. Früher habe ich behauptet, dass auch ohne Aenderung des ursprünglichen Verhältnisses von Ozon und

Antozon im elektrisirten Sauerstoff schwache Nebelbildung stattfinden könne: dies muss ich nach meinen neueren Erfahrungen, wie oben schon kurz bemerkt wurde, für einen Irrthum halten. Als ich bei diesen späteren Untersuchungen sorgfältiger, als früher, auf völlige Reinheit der Vorlagen von irgend welchen oxydablen, desozonisirenden Substanzen achtete, habe ich in allen Fällen, in denen Nebel zum Vorschein kamen, stets auch eine gewisse Ozonabsorption nachweisen können. Die Veranlassung zu meinem frühern Irrthum in diesem Punkte war folgende:

Wenn man trockne atmosphärische Luft elektrisirt, statt reinen Sauerstoff, so treten, wie früher angegeben, leicht Nebel auf da, wo die elektrisirte Luft zuerst mit Wasser in Berührung kommt, ohne dass durch ein absichtlich eingeführtes Reductionsmittel das Ozon ganz oder theilweise absorbirt ist; mit diesem Nebel im nicht absichtlich desozonisirten Luftstrom hat es seine volle Richtigkeit, aber ich habe erst später eingesehen, dass auch diese Nebelbildung in Folge einer theilweisen Ozonabsorption zu Stande kommt, nämlich in Folge der unter genannten Umständen stattfindenden Salpetersäurebildung. Zwar habe ich diese Salpetersäurebildung grade in meinen früheren Untersuchungen kennen gelehrt, aber dies übersah ich, dass sie auch die Bedingung dafür ist, dass die Nebel auftreten, indem durch sie der Ozongehalt im Verhältniss zum Antozongehalt vermindert wird, es ist derselbe Fall, wie immer, nur dass hier ein gasförmiger Körper, der Stickstoff, die theilweise Desozonisation bewirkt, und es kann auch immerhin, wie ich es früher aus den Untersuchungen über diese Salpetersäurebildung geschlossen habe, das Antozon mit betheiligt sein bei der Oxydation des Stickstoffs, denn es kommt nur darauf an, dass von den fünf Sauerstoffatomen, die sich mit dem Stickstoff verbinden, der grösserer Theil durch das Ozon, der kleinere, vielleicht nur eines, vom Antozon geliefert wird.

Mit dem Uebersehen der eben erörterten Beziehung der Oxydation des Stickstoffs zu der Nebelbildung im elektrisirten Luftstrom war zugleich dem Irrthum, der Täuschung der Weg gebahnt bezüglich einer Nebelbildung im nicht desozonisirten Sauerstoffstrom; das Resultat eines Versuchsfehlers bei diesem Versuch, welches bei richtiger Erkenntniss

obiger Beziehung als solches verdächtig geworden sein würde, musste grade der irrthümlichen Forderung zu entsprechen scheinen, und der Versuchsfehler bestand wahrscheinlich darin, dass durch die Verwendung eines durchbohrten Korkes, der zuvor für Jodkaliumlösung gebraucht worden war, unabsichtlich etwas Jod, welches desozonisirt, in den Apparat gelangt war, in welchem eben der in seinem Ozongehalt unveränderte Sauerstoffstrom in seinem Verhalten zu Wasser geprüft werden sollte. Bei den dieser Mittheilung zum Grunde liegenden neueren Untersuchungen waren derartige Versuchsfehler von vorn herein dadurch ausgeschlossen, dass bei allen entscheidenden Versuchen gar kein Korkverschluss angewendet wurde, sondern eingeschmolzene oder eingeschliffene Glasverbindungen, ferner dadurch, dass auch bei Anwendung von durchbohrten Korken sowohl diese mit Lack oder Paraffin überzogen, also auch nicht mehr poros waren, als auch je eine besondere Vorlage für die verschiedenen Flüssigkeiten angewendet wurde. — Es hat somit vorläufig wenigstens bei dem oben hingestellten Satze sein Bewenden, scheinbare Ausnahmen beruhen, so weit meine Versuche reichen, stets auf der durch Versuchsfehler oder sonst unabsichtlich eingeführten Wirkung irgend einer wenn auch nur wenig Ozon absorbirenden Substanz, als welche ganz besonders der Stickstoff der Atmosphäre, Ammoniak und Jod bei den Versuchen stets im Auge zu behalten sind.

Nicht nur die Kenntniss von Unterschieden im Verhalten verschiedener zur Desozonisation verwendbarer Reductionsmittel zum elektrisirten Sauerstoff ist nothwendig für die Ausführung der Versuche, sondern auch die Kenntniss der Einwirkung einiger anderer Momente, zu deren Erörterung ich jetzt übergehe.

Als das Ergebniss vieler oft gemachter Erfahrungen kann gradezu ausgesprochen werden, dass es keine einzige Flüssigkeit giebt, durch welche, keinen festen Körper, über welchen der elektrisirte Sauerstoff geleitet werden könnte, ohne dass er eine Einwirkung davon erfährt, die, auch wenn der betreffende vorgelegte Körper nicht oxydirbar ist,

wenn er keinen Bestandtheil des elektrisirten Sauerstoffs in chemische Verbindung fixirt, doch immer eine solche ist, dass der Gehalt des Sauerstoffstroms an Ozon und Antozon mehr oder weniger vermindert wird.

Man weiss schon lange, dass das über fein vertheiltes Platin, Gold geleitete Ozon dadurch zum Verschwinden kommt, und ebenso ist es mit dem Antozon. Es sind aber nicht nur die feinvertheilten edelen Metalle, welche so wirken, sondern, wie es scheint, überhaupt jeder, auch noch so indifferente Körper, welcher hinreichend grosse Oberfläche darbietet, wirkt mehr oder weniger zerstörend auf den elektrisirten Sauerstoff namentlich auch auf die in ihm enthaltene Ursache zur Nebelbildung. So kann man z. B. den elektrisirten Sauerstoff nicht ungestraft durch Asbest, besonders den recht verfilzten, durch Baumwolle, durch fein zerstossenes Chlorcalcium, über Kohlenpulver oder nur fein gekörnte Kohle u. s. w. leiten. Diese Körper wirken wesentlich, zum Theil ausschliesslich nur durch ihre grosse Oberfläche, und um so stärker zerstörend, je grösser diese ist. Ein und derselbe Asbestpfropf z. B., welcher so in den Weg des elektrisirten Sauerstoffs gelegt, dass letzterer theilweise nur über ihn weg streicht, nicht merklich zerstörend wirkt, kann bei anderer Lagerung, so dass der Gasstrom ihn ganz durchsetzen muss, den Ozon- und Antozongehalt bedeutend vermindern. Bei gehöriger Menge und geeigneter Lagerung können solche Körper, wie die genannten, einen selbst sehr bedeutenden Gehalt an elektrisirten Sauerstoff vollständig zum Verschwinden bringen. Sie wirken aber in derselben Weise auch ein, wenn das Ozon durch ein Reductionsmittel erster Klasse absorbirt und das Antozon allein noch übrig ist. Wenn man z. B. den durch Jodkaliumlösung desozonisirten Sauerstoffstrom zuerst von Neuem trocknen will um dann abermals ihn mit Wasserdampf zu sättigen und die Nebel wieder auftreten zu lassen, so muss man wohl beachten, dass bei Anwendung von feingekörntem Chlorcalcium zum Trocknen dieses zerstörend auf die Ursache der Nebelbildung wirkt, man kann sich leicht überzeugen, dass man bei Einschaltung einer längern Schicht feiner gekörnten Chlorcalciums keine Nebel wieder bekommt,

während dasselbe Chlorcalcium, gröblicher vertheilt und in möglichst kleiner Menge angewendet die Nebel wieder zum Vorschein zu bringen gestattet, also das Antozon weniger zerstört; ebenso muss man mit den etwa anzuwendenden Asbest- oder Baumwoll-Pfröpfen möglichst sparsam sein, keiner derselben ist unschädlich, und natürlich kann sich die in Rede stehende schädliche Wirkung bis zu völligem Versagen des Versuchs bei um so kleineren Mengen der zerstörend wirkenden Körper geltend machen, je ungünstiger im Uebrigen die Bedingungen zur Nebelbildung sind, z. B. bei Anwendung eines Desozonisationsmittels, welches selbst schon einen Theil des Antozons zum Verschwinden kommen lässt. Auch die Einschaltung der wasserfreien Phosphorsäure, wie sie in einigen der oben berichteten Versuche vorgenommen wurde, erschwert in der in Rede stehenden Weise einigermassen den Versuch.

Wie solche Körper, wie Baumwolle, Asbest, vermöge ihrer Oberfläche wirken, ist hier nicht dunkler, als in andern Fällen, nicht dunkler auch, als die Wirkung des Platins, Golds in fein vertheiltem Zustande. Ich kann zur Erklärung dieser Oberflächenwirkung Nichts beibringen. Je dunkler aber diese Wirkung ist, desto wichtiger ist es, dieselbe bei Anstellung aller auf den elektrisirten Sauerstoff bezüglichen Versuche stets zu berücksichtigen.

Auch durch keine scheinbar indifferente Flüssigkeit kann man ungestraft den elektrisirten Sauerstoff leiten. Als solche kann praktisch, bei den Versuchen in Betracht kommen namentlich concentrirte Schwefelsäure, sodann, wenn auch nicht als anscheinend indifferent, Wasser, Quecksilber. Kommt es z. B. darauf an, die Diffusion von Wasserdampf aus der desozonisirenden Vorlage in die Elektrisirungsröhre zurück, wie in oben mitgetheilten Versuchen, absolut auszuschliessen, so kann man dies durch Einschaltung eines Schwefelsäureventils vor der desozonisirenden Vorlage erreichen, aber der Gehalt des Sauerstoffs an Ozon und Antozon erleidet dadurch eine wenn auch geringe Verminderung. An dem Antozon ist dies besonders leicht nachweisbar; man bedient sich nämlich zu diesem Zweck absichtlich einer solchen desozonisirenden Flüssigkeit, welche selbst Antozon zum Verschwinden kommen lässt, also ungünstig zur Erzeugung

der Nebel ist, kommt dann noch die Wirkung der Schwefelsäure vorher hinzu, so kann es leicht kommen, dass man gar keine Nebel im desozonisirten Strom erhält, während, sobald die Schwefelsäure ausgeschaltet wird oder unter Belassung derselben ein günstiger wirkendes Desozonisationsmittel vorgelegt wird, die Nebel erscheinen. Unter meinen Versuchsbedingungen war der zerstörende Einfluss der englischen Schwefelsäure kaum oder gar nicht bemerkbar an der Dichte der Nebel, wenn z. B. angesäuerte Jodkaliumlösung oder Schwefelammonium zur Desozonisation angewendet wurden, wohl aber sehr merklich, wenn durch Kali alkalische Jodkaliumlösung, auch wohl wenn pyrogallussaures Natron u. A. angewendet wurden. Unter Umständen kann die blosse Benetzung der Glasröhre mit englischer Schwefelsäure in einiger Ausdehnung schon einen merklich zerstörenden Einfluss auf den durchgehenden elektrisirten Sauerstoff ausüben. Auch auf das vom Ozon getrennte Antozon wirkt die concentrirte Schwefelsäure zerstörend, jedoch bei gleich kräftiger Trocknung nicht so nachtheilig wie fein gekörntes Chlorcalcium. Auf welche Weise das Schwefelsäurehydrat zerstörend auf den elektrisirten Sauerstoff wirkt, weiss ich nicht; wenn die Schwefelsäure nicht ganz rein ist, so wird sie durch den elektrisirten Sauerstoff entfärbt, gebleicht, aber auch wenn so rein als möglich angewendet, wirkt sie auf denselben ein, ohne dass sich an ihr eine Veränderung bemerklich macht.

Was das Quecksilber betrifft, welches man wohl in manchen Fällen gern als Sperrflüssigkeit anwenden möchte, so ist dessen Gebrauch in solcher Weise, mit Ausnahme jener Art von Verschluss, wie in den Abbildungen angedeutet, gänzlich untersagt, denn abgesehen von der oben erörterten Oxydation des Quecksilbers durch den elektrisirten Sauerstoff ist es unverkennbar und leicht nachzuweisen, dass das Quecksilber noch ausserdem, wohl nach Art der anderen edelen Metalle, einen seinem Wesen nach noch unbekannten zerstörenden Einfluss auf den elektrisirten Sauerstoff ausübt. Ich habe zur Constatirung des Factums verschiedene Versuche angestellt, die hier zu beschreiben unnöthig zu sein scheint, zumal ich unten Gelegenheit haben werde, den fraglichen Einfluss in besonders deutlicher Weise zu zeigen. Der bei einem Theil meiner Versuche an-

gewendete Quecksilberverschluss, wie in Figg. IV abgebildet, ist dadurch so gut wie unschädlich, dass die Röhre, aus der der elektrisirte Sauerstoff ausströmt, hoch über dem Quecksilberniveau ausmündet, so dass bei sehr geringem Diffusionsbestreben des Ozons nur geringfügige Wirkung des Quecksilbers stattfindet.

Das Wasser wirkt auf den Gehalt des elektrisirten Sauerstoffstroms an Ozon und Antozon, wie er den übrigen Versuchsbedingungen nach gegeben sein würde, vermindernd sowohl wenn es in Dampfform in der Elektrisirungsröhre zugegen ist, als wenn das trocken elektrisirte Gas durch Wasser geleitet wird. In welchem Masse und in welcher Weise der Wasserdampf in der Elektrisirungsröhre den Effect des Elektrisirens herabsetzt, werde ich unten erörtern. Beim Durchleiten des zuerst trocken elektrisirten Sauerstoffs durch Wasser kommen natürlich die chemischen Beziehungen desselben zum Wasser, sofern es höher oxydirt werden kann, in Betracht. Auf diesen Punkt, wo es sich um das Wasserstoffsuperoxyd und was damit zusammenhängt, handelt, gehe ich, wie oben schon bemerkt, in dieser Mittheilung nicht ein, weil ich noch nicht dazu gelangt bin, die betreffenden Versuche mit Berücksichtigung der anderweiten neueren Untersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd zu wiederholen. Wichtig hervorzuheben ist, dass die Verminderung des Ozon- und Antozongehalts durch Wasser im elektrisirten Sauerstoffstrom viel weniger beträgt, als bei elektrisirter atmosphärischer Luft, was darauf beruhet, dass in letzterer neben der nur den Sauerstoff betreffenden Wirkung des Wassers noch ausserdem die, beiläufig sehr energische Salpetersäurebildung stattfindet, sobald Wasser zugegen ist, also noch eine besondere, und zwar ausgiebige Ursache der Verminderung des Gehalts an elektrisirtem Sauerstoff.

Auch auf das vom Ozon durch Absorption desselben getrennte Antozon wirkt das Wasser, so dass das Antozon zum Verschwinden kommt. Wie schon aus meinen früheren Mittheilungen bekannt, verschwinden die in einem Glasgefäss aufgesammelten Antozonnebel nach und nach im Laufe einer halben Stunde etwa, indem sich die nach und nach

grösser und deutlicher werdenden Nebelbläschen langsam senken und endlich ihr Wasser an der Glaswand absetzen. Dann sind durch blosses Schütteln mit Wasser die Nebel nicht wiederzuerzeugen. Die zuerst vorhandene Ursache der Nebelbildung, Das, was das Wasser in Form von Bläschen hielt, verschwindet also nach und nach, ohne dass ein äusseres Moment in unmittelbar aufweisbarer Weise einwirkt. Dies ist eine Thatsache, die die einfachste Beobachtung lehrt. Sofern nun nachgewiesen ist, dass die anfänglich vorhandene Ursache der Nebelbildung Sauerstoff ist, eine durch das Elektrisiren erzeugte Sauerstoffmodification oder Sauerstoffzustand, den ich Antozon nenne, so habe ich früher die eben umschriebene Thatsache ausgedrückt mit der Bezeichnung „Abklingen" des Antozons, eine Bezeichnung, die natürlich nur die Erscheinung ausdrücken soll und Nichts erklärt. Hinsichtlich eines Versuchs die Erscheinung des Abklingens zu erklären, verweise ich auf meine früheren Untersuchungen, wo auch Näheres über die betreffenden Beobachtungen mitgetheilt wurde.

Wenn man elektrisirten Sauerstoff feucht in Glasröhren einschliesst durch Zuschmelzen der dazu vorbereiteten ausgezogenen Enden, so ist nach kürzerer und längerer Zeit Ozon immer noch leicht darin nachweisbar, aber der ursprüngliche Gehalt ist rasch bedeutend vermindert, wie unten noch besonders gezeigt werden wird. Was nun das Antozon betrifft, so sind bei Desozonisation des Röhreninhalts mittelst der für die Nachweisung der Nebel nicht empfindlichen Reagentien, wie z. B. mit ursprünglich neutralem Jodkalium allerdings bald nach der Einschliessung in den feuchten Raum keine Nebel mehr zu erzeugen. Bei meinen früheren Untersuchungen kannte ich die oben genannten für diese Probe viel empfindlicheren oder günstigeren Hülfsmittel noch nicht, und so musste ich schliessen, dass in dem feuchten elektrisirten Sauerstoff das Antozon rascher zum Verschwinden kommt, als das Ozon, und dass auf solche Weise Ozon erhalten werden kann, bei dessen Absorption mittelst eines sonst die Nebelbildung zulassenden Desozonisationsmittels keine Nebel entstehen, also Antozon-freies Ozon. Dieser Schluss ist jetzt hinfällig geworden, weil sich mit Hülfe jener auf das freie Antozon we-

niger bindend oder zerstörend einwirkenden Desozonisationsmittel wie z. B. Jodwasser oder angesäuerte Jodkaliumlösung noch nach langer Zeit in einer mit feuchtem elektrisirten Sauerstoff gefüllten Röhre neben Ozon auch Antozon nachweisen, nämlich Nebel, wenn auch nur schwach und rasch verschwindend, erzeugen lässt. Darum bleibt aber doch dies als bemerkenswerth bestehen, dass in der feuchten Röhre Das, was von Ozon übrig bleibt, alle seine ursprünglichen Eigenschaften in voller Energie behält, während Das, was sich in der genannten Weise an Nebel-erzeugender Ursache später noch nachweisen lässt, nicht bloss an Quantität sehr vermindert ist, sondern auch nur sehr hinfällige, rasch wieder verschwindende Nebel zu erzeugen vermag, also auch an Energie der Anziehung des Wasserdampfs bedeutend verloren zu haben scheint.

II.

Ueber quantitative Ozonbestimmung und über die Volumabnahme beim Elektrisiren des Sauerstoffs.

Zu Versuchen über die Menge des unter verschiedenen Umständen durch Elektrisiren erzeugten Ozons und über die Grösse der damit verbundenen Volumabnahme habe ich nach mehrfachen Abänderungen den in Fig. V abgebildeten Apparat bei, den Bedürfnissen und den aus Vorstehendem sich ergebenden Regeln nach, möglichster Einfachheit sehr zweckmässig gefunden.

In der horizontalen Glasröhre befinden sich die von Babo'schen Glas-überzogenen Drahtbündel, deren Platinenden durch die beiden verticalen Röhrenansätze a und b nach Aussen geführt sind. Die Röhre ist in ihrem mittlern Theile erweitert, um ein (vor Einführung der Elektrisirungsbündel und vor Anschmelzen der Hähne einzuschiebendes) Thermometer aufnehmen zu können, welches natürlich ganz in Glas gefasst ist, und vorher genau verglichen wurde mit einem die Temperatur des die Röhre umgebenden Mediums messenden Thermometer.

An beiden Enden ist der dort vertical aufwärts gebogenen Röhre ein Geissler'scher Glashahn c und d angeschmolzen, mit welchen die Röhre dort vollkommen dicht abgesperrt werden kann. Dem erweiterten Theile der Röhre ist ein aufwärts gerichtetes Ansatzrohr angeschmolzen, in welches mittelst Einschliff eine Manometerröhre eingesetzt wird, die mittelst des Geissler'schen Hahns e abgeschlossen werden kann und für die Aufnahme einer Quecksilbersäule bestimmt ist. Bei f hat die Manometerröhre eine Oeffnung, welche mit einem eingeschliffenen Glasstopfen absolut dicht verschlossen werden kann. Der Sauerstoff tritt, frei von Kohlensäure, über Chlorcalcium und durch Schwefelsäure, zuletzt durch ein Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure geführt durch den Hahn c in die Röhre ein und durch den Hahn d aus. Oberhalb dieses Hahnes trägt das Röhrenende g einen Geissler'schen Schliff, in welchen der zur Aufnahme einer desozonisirenden Flüssigkeit bestimmte kleine Kugelapparat h gasdicht aufgesetzt werden kann. Dem Ende dieses Kugelapparats wird der zweite mit reinem Schwefelsäurehydrat gefüllte Kugelapparat i (oder ein Liebig'scher Kugelapparat) angefügt. Diese Verbindung kann, sofern in dem ersten Kugelapparat h vollständige Desozonisation stattfindet, allerdings durch Kautschukschlauch hergestellt werden, doch habe ich in einem Theil meiner Versuche auch hier eingeschliffene Röhrenenden benutzt, was jedoch ohne Einfluss auf die Resultate war. Dem einen Schwefelsäureapparat i wurde auch oft noch ein zweiter ähnlicher vorgelegt zur Controle der vollständigen Absorption des Wassers in i, und für gewisse Versuche ist diese Vorsicht nothwendig. Der Grund davon, dass sowohl die die Hähne tragenden Theile der Elektrisirungsröhre, wie die die Platindrähte nach Aussen führenden Röhrenansätze a und b aufwärts gerichtet sind, ist der, dass bei solcher Einrichtung der Apparat in Wasser von verschiedener Temperatur eingesenkt werden kann, wovon ich jedoch bisjetzt noch keinen Gebrauch gemacht habe. Die Aufstellung des Apparats ist von der Art, dass die Manometerröhre genau vertical gerichtet werden kann.

Die Elektrisirungsröhre wurde, nachdem sie ganz fertig hergestellt war, durch Füllen theils mit Wasser, theils mit Weingeist bis an die

drei Hähne genau ausgemessen, ebenso die Manometerröhre vom Hahn e an bis zu dem Nullpunkt der Skala, und ausserdem wurde der innere Schenkel des Manometers vom Nullpunkt an bis zu einer gewissen, vom Quecksilber nicht überstiegenen Höhe so graduirt, dass der Verkleinerung des Binnenraums durch das Steigen des Quecksilbers im innern Schenkel Rechnung getragen werden konnte.

Der Apparat kann zunächst dazu dienen, unter dauerndem Abschluss des Manometers den Sauerstoff nur einfach durchzuleiten und zu elektrisiren, um die Abhängigkeit der Ozonerzeugung von der Stärke der angewendeten elektrischen Spannungen, von der Temperatur, von der Trockenheit des Sauerstoffs u. s. w. zu prüfen. Soll die Wirkung der Elektrisirung im Laufe der Zeit, die Volumabnahme untersucht werden, so wird der Apparat unter Einschluss der Verbindung zum Manometer zuerst mit reinem Sauerstoff gefüllt, indem man denselben, durch c eingeleitet, stundenlang theils bei g, theils bei f ausströmen lässt, am besten unter Absperrung dieser Oeffnungen durch Schwefelsäureventile. Darauf wird f geschlossen so wie die beiden Hähne c und d und, sobald das Thermometer in der Röhre die gleiche Temperatur anzeigt, wie das ausserhalb befindliche, Manometer, Barometer und Temperatur abgelesen. Dann wird der Hahn e ebenfalls geschlossen und nun das eingeschlossene Sauerstoffvolumen beliebig lange elektrisirt. Nach Aufhören des Elektrisirens, wobei Erwärmung stattfindet, wird abgewartet, bis das Thermometer Innen dieselbe Temperatur wie Aussen wieder zeigt, und nun der Hahn e für kurze Zeit geöffnet, so dass sich der Druck zu beiden Seiten dieses Hahns ausgleicht. So hat man (unter Ablesung des Barometerstandes) die Data zur Berechnung des Gasvolums am Ende des Versuchs, und darauf wird der Inhalt der Röhre mit einem trocknen Sauerstoffstrom ausgetrieben durch die inzwischen gefüllten und genau gewogenen oder sonst zur Bestimmung des Ozons vorbereiteten Absorptionsapparate. Auf diese Weise wird vermieden, dass der elektrisirte Sauerstoff vor der schliesslichen Desozonisation mit irgend einer Substanz in Berührung kommt, auf die er wirkt. Die Diffusion des Ozons geht so langsam vor sich, dass in der kurzen Zeit, während welcher der Hahn

e geöffnet wird, und während welcher stets die Druckdifferenz einen Strom vom Manometer in die Elektrisirungsröhre bedingt, kaum Spuren von Ozon durch diesen Hahn in die Manometerröhre diffundiren, und ich habe den Versuch stets mehre Male in der genannten Weise anstellen können, bevor das Quecksilber im Manometer eine Spur der Ozoneinwirkung zeigte. Hat aber eine solche im Laufe mehrer Versuche stattgefunden, so ermöglicht die Oeffnung bei f die leichte Reinigung des innern Schenkels. Man kann sagen, dass vermöge der in Rede stehenden Einrichtung der elektrisirte Sauerstoff immer nur unter Vermittlung einer Säule gewöhnlichen Sauerstoffs auf das Quecksilber drückt, die einzige indifferente Vermittlung, die im Uebrigen gestattet ist. Für die Berechnungen ist es natürlich gleichgültig, dass das oberhalb des Hahns e befindliche, Sauerstoffvolum in der Manometerröhre ein für alle Mal von der Elektrisirung ausgeschlossen gehalten wird.

Zu den Versuchen, bei denen es nur auf Bestimmung der erzeugten Ozonmenge abgesehen war, wurde neben dem beschriebenen Apparat Fig. V auch der gewöhnliche Apparat, wie in Fig. IV abgebildet, benutzt, indem derselbe mit dem in Fig. IVe abgebildeten Vorsatz versehen wurde, an welchem die Buchstaben g, h, i dieselben Theile bezeichnen, wie in Fig. V. Zu der Besprechung solcher Versuche, in denen nur die Quantität von Ozon bestimmt werden sollte, die beim Elektrisiren des trocknen Sauerstoffstroms erzeugt wurde, muss ich zuerst mich wenden.

Wie in den meisten derartigen Versuchen bisher habe auch ich das Jodkalium zunächst zur Absorption des Ozons angewendet. Für sämmtliche im Folgenden mitzutheilenden Versuche gilt, dass das dazu benutzte Jodkalium stets durch Schwefelwasserstoff frisch reducirt war, und dass die Lösungen für jeden Versuch frisch aus den über Schwefelsäure aufbewahrten, wenn erforderlich bei 100^0 getrockneten Krystallen bereitet wurden, und endlich dass es nie versäumt wurde, einen Theil der benutzten neutralen Lösung mit verdünnter Salzsäure auf die Reinheit von Jodsäure zu prüfen. Die kleinen Kugelapparate h in Figg. IVe und V können von dem angeschliffenen Halse bei g aus unter passender Haltung leicht mittelst einer Pipette mit einer abgemessenen Quantität

Jodkaliumlösung beschickt werden, der zum Auswaschen des Halses ein wenig Wasser nachgespritzt wird. Der elektrisirte Sauerstoffstrom führt aus der Jodkaliumlösung wenig Jod und Jodsäure fort, worüber ich auf meine früheren Untersuchungen verweise. Es sind ganz besonders die Antozonnebel, welche diesen Transport bewirken. Deshalb wird die dritte Erweiterung der Kugelröhre h mit ausgeglühtem feinfasrigen Asbest ganz gefüllt. In diesem Asbestpfropf wird, wie oben erwähnt, die Ursache der Nebel vernichtet oder so geschwächt, dass nicht nur der Nebel selbst darin zu Grunde geht, sondern auch sämmtliche mitgeführte Jodsäure und Jod in dem Asbestpfropf abgesetzt wird. Ich habe dies durch besondere Versuche constatirt, dass unter meinen Versuchsbedingungen und innerhalb der dabei in Betracht kommenden Zeit hinter der mit ursprünglich neutraler Jodkaliumlösung gefüllten Vorlage h kein Jod und Jodsäure nachweisbar war. Die Vorlage h, so wie die Schwefelsäureröhren, mit feinen Platindrähten zum Aufhängen versehen, sind zum Wägen bestimmt; dies geschieht, was den angeschliffenen Hals bei g betrifft, bevor das wenige zum Verschluss nöthige Fett daselbst angebracht, resp. nachdem dasselbe sorgfältigst daselbst abgewischt ist; was aber die Verbindung von h und i betrifft, so fern in einem Theile der Versuche auch diese eingeschliffen ist, so wird hier vor dem Wägen das zum Verschluss nöthige Fett angebracht und nicht abgewischt vor der Wägung nach dem Versuch, weil hier eine Schliff-Matrize mit zur Wägung kommt, die nicht so sicher von dem Fett zu reinigen ist, wie die Patrize.

Der Inhalt der Kugelröhre h kann nach dem Versuch auch leicht vollständig ausgeleert und ausgespült werden, so dass ausser der Wägung auch die Titrirung mit unterschwefligsaurem Natron oder schwefliger Säure vorgenommen werden konnte, der Asbestpfropf wird mittelst eines Häkchens und Wasser ebenfalls ausgeleert, und sein Inhalt an Jod und Jodsäure kommt mit zur Bestimmung, kann auch für sich bestimmt werden.

Es versteht sich von selbst, dass, da die Absorptionsapparate vor dem Versuch mit atmosphärischer Luft gefüllt gewogen werden, nach

dem Versuch der Sauerstoff zuerst durch einen kohlensäurefreien trocknen Strom atmosphärischer Luft verdrängt wird, bevor wieder gewogen wird. Eine Correction wegen des Volums der Absorptionsapparate wurde nicht vorgenommen, weil die zusammengehörigen Wägungen in sämmtlichen Versuchen zeitlich nahe lagen und thatsächlich keine irgend erhebliche Aenderungen des Luftdrucks und der Temperatur zwischen ihnen stattfanden.

Zum Titriren des Jods wurde meistens, und zwar wo im Folgenden es nicht besonders angegeben ist, unterschwefligsaures Natron gebraucht, in einigen Fällen ausserdem auch schweflige Säure aus unten erhellendem besondern Grunde. Da bei Anwendung des unterschwefligsauren Natrons das in Form von Jodsäure in der alkalischen Lösung enthaltene Jod erst durch gegenseitige Zersetzung von Jodsäure und Jodwasserstoff frei gemacht werden muss, was durch Zusatz verdünnter Salzsäure geschah, so konnte das frei in der Lösung enthaltene Jod zuerst für sich bestimmt werden, darauf nach Ansäuern das als Jodsäure vorhandene, was, wie sich unten ergeben wird, nicht ohne Interesse ist.

Die Bedeutung der Zahlen der folgenden Tabelle A wird durch die Ueberschriften der Spalten I—X verständlich sein.

Tabelle A.

Versuch	I. Schlagweite am Auslader als Mass der angewendeten Spannung in Cntmtr.	II. Dauer des Versuchs in Minuten.	III. Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms in Litern für 1 Stunde.	IV. Durch Titrirung bestimmte Jodmenge in Grms.	V. Aus der Jodmenge sich berechnende Sauerstoffmenge in Grms.	VI. Gewichtszunahme der Absorptions-Apparate in Grms.	VII. Verhältniss der Gewichtszunahme (VI) zu der titrirten Jodmenge (IV), anstatt 1 : 15,875:	VIII. Gewichtszunahme für 1 Stunde in Grms.	IX. Procentgehalt und Menge der vorgelegten Jodkaliumlösung.	X. Menge des bei der Titrirung gefundenen *freien* Jods in Grms.
1	7	54	2,22	0,4950	0,031	0,034	1 : 14,5	0,0377	10 CC. 20%	0,0125
2	7	112	2,67	1,1280	0,071	0,076	1 : 14,8	0,0407	10 „ 30 „	0,0200
3	6,5	80	2,25	0,6870	0,0432	0,053	1 : 13	0,0397	5 „ 30 „	0,0095
4	6	52	3,4	0,4879	0,0307	0,036	1 : 13,5	0,0415	10 „ 10 „	0,0090
5	5,3	132	2,27	0,9633	0,0606	0,069	1 : 14	0,0313	10 „ 10 „	0,0100
6	5,3	79	2,28	0,5785	0,0364	0,043	1 : 13,4	0,0327	12 „ 20 „	0,0150
7	5,2	72	2,5	0,5550	0,035	0,039	1 : 14,3	0,0325	—	—
8	5,5	76	2,37	0,5960	0,0375	0,0425	1 : 14	0,0335	5 „ 30 „	0,0125
9	4	90	2,50	0,5530	0,0348	0,038	1 : 14,5	0,0253	10 „ 5 „	0,0070
10	4,8	117	2,0	0,7980	0,050	0,055	1 : 14,5	0,0282	9 „ 10 „	0,0075
11	4,8	180	2,33	1.3000	0,0818	0,088	1 : 14,7	0,0290	10 „ 5 „	0,0070
12	5	120	2,17	0,7808	0,049	0,053	1 : 14,7	0,0265	—	—
13	5	120	2,17	0,7965	0,050	0,054	1 : 14,7	0,0270	18 „ 5 „	0,0105
14	1,5	110	2,20	0.1640	0,0103	0,011	1 : 14,9	0,0060	10 „ 20 „	0,0115
15	5	105	2,28	0,7632	0,0480	0,050	1 : 15,2	0,0285	10 CC. nahe gesättigt.	0,0252
16	6	90	2,66	0,7067	0,0445	0,047	1 : 15,04	0,0313	10 CC. nahe gesättigt.	0,0237
O2 17	7	140	2,35	1,3857	0,0872	0,088	1 : 15.75	0,0377	0,3834 Grms. IK in 10 CC.	0,0066
30	7	28	2,14	0,3052	0,0192	0,018	1 : 16,95	0,0385	0,45 Grms IK in 10 CC. 2% Salzsäure.	

Es müssen zunächst die Spalten IV—VII einer nähern Betrachtung unterzogen werden. In Folge der Wirkung des Ozons ist in der Jodkaliumlösung ausser unzersetztem Jodkalium Jod zum Theil frei, zum Theil als Jodsäure enthalten, und da nun den vorhandenen freien Jodäquivalenten gleich viel Aequivalente freies KO, also Sauerstoff entsprechen, das in der Form von jodsaurem Kali, sechs Sauerstoffaequivalenten entsprechend, vorhandene Jod aber durch die Titrirung versechsfacht angezeigt wird, so sollte die Gewichtsmenge des von der Jodkaliumlösung gebundenen Sauerstoffs sich ergeben durch Division der beim Titriren angezeigten Jodmenge durch 15,875, welche Zahl das Verhältniss der Atomgewichte von Jod und Sauerstoff ist. Auf diese Weise ergeben sich die in der Spalte V verzeichneten Zahlen aus denen der Spalte IV, und wenn einerseits die Voraussetzungen dieser Rechnung richtig sind, anderseits die Jodkaliumlösung in den Versuchen Nichts Anderes als Sauerstoff absorbirt, so mussten die in der Spalte V verzeichneten Zahlen mit den entsprechenden der Spalte VI, nämlich den Gewichtszunahmen, so weit übereinstimmen, wie es die Beobachtungsfehler zulassen, und es müsste das Verhältniss der Gewichtszunahmen zu den angezeigten Jodmengen gleich resp. nahezu gleich sein dem Verhältniss $1/_{15,875}$.

Dies nun ist in den zuerst in's Auge zu fassenden Versuchen 1—14 nicht der Fall, es übertrifft die Gewichtszunahme stets das aus dem angezeigten Jod berechnete Sauerstoffgewicht, und zwar in den meisten Versuchen um annährend die gleiche relative Grösse, so dass an Stelle jenes Verhältnisses 1: 15,875 in allen Versuchen ein grösserer Werth dafür resultirt, der zwischen 1: 14,9 und 1: 13, im Mittel 1: 14,25 beträgt.

Die in Rede stehenden 14 Versuche haben unter Anderm dies gemeinsam, dass zur Absorption des Ozons Jodkaliumlösungen benutzt wurden von geringen und mittleren Concentrationen (wie in Spalte IX angegeben), aber stets von der Art, dass nach dem Versuch der bei weitem grössere Theil des ursprünglich vorhandenen Jodkaliums noch nicht oxydirt war, doch aber auch keine der Sättigung sich nähernde

sehr concentrirte Lösungen. Solche concentrirte Lösungen waren in den Versuchen 15 und 16 benutzt, in denen sich jenes Verhältniss offenbar ein Wenig mehr dem normalen nähert, und so gut wie erreicht ist das Normalverhältniss im 17. Versuch, in welchem von den vorgelegten 0,3834 Grm. Jodkalium nach dem Versuch nur noch 0,078 Grm. unoxydirt vorräthig war. Diese 3 Versuche 15—17 bleiben vorläufig, so wie auch der Versuch 30, unberücksichtigt, die Erklärung derselben wird sich unten ergeben.

Die hervorgehobene Differenz zwischen den Resultaten der Titrirung und der Wägung kann offenbar nur auf der Wirkung eines solchen Fehlers in den Voraussetzungen der Rechnung oder in den Beobachtungen beruhen, dessen Grösse innerhalb der in den Versuchen 1—14 obwaltenden Versuchsbedingungen merklich proportional dem Gewichte des oxydirten Jodkaliums ist; die Differenz ist auch nicht meinen Versuchen eigenthümlich, sondern findet sich in gleichem Sinne und nahe gleicher Grösse schon in früheren Untersuchungen: v. Babo[1]) theilte vier solcher vergleichender Bestimmungen mit, in denen das Verhältniss der Gewichtszunahme zu der angezeigten Jodmenge $1/_{14}$; $1/_{11,5}$; $1/_{14}$; $1/_{15}$ ist. Auch in den noch früheren Untersuchungnn Baumert's findet sich die betreffende Differenz, und sollte bekanntlich daraus geschlossen werden, dass das Ozon ein zusammengesetzter Körper sei.

Zur Auffindung der Ursache der Differenz wurden folgende Versuche angestellt. Fünf Mal wurde durch denselben Apparat 1—3 Stunden lang der wie sonst durch Kalilauge gewaschene und getrocknete Sauerstoff nicht elektrisirt durch die mit Jodkaliumlösung und Schwefelsäure gefüllten Vorlagen geleitet, kurz der Versuch in jeder Beziehung ebenso geführt, wie jene 14 Versuche, nur dass der Sauerstoff nicht elektrisirt wurde, auch wurde nicht nur reine unzersetzte Jodkaliumlösung vorgelegt, sondern auch solche, die durch Ozon schon theilweise

---

1) Beiträge zur Kenntniss des Ozons. Annalen der Chemie und Pharmacie. II. Supplementband. p. 269. (Die eine der betreffenden Zahlen scheint durch einen aus dem Zusammenhange evidenten Druckfehler entstellt, und wird statt 0,015: 0,0115 zu lesen sein.

zersetzt war: es zeigte sich nie eine Gewichtszunahme der Absorptionsapparate, im Gegentheil zwei oder drei Mal eine sehr geringe Gewichtsabnahme, zu welcher auch deshalb eine gewisse Tendenz vorhanden sein muss, weil der Sauerstoff über wasserfreier Phosphorsäure getrocknet die Absorptionsapparate betritt, sie aber nur durch Schwefelsäurehydrat getrocknet wieder verlässt, was jedoch bei den kurzen Versuchszeiten noch nicht einen merklichen Fehler bedingt. Wenn die Absorptionsapparate bei der Wägung nach dem Versuch noch mit Sauerstoff theilweise gefüllt gewesen wären, so hätte das allerdings das Gewicht um 2—3 Milligrms. erhöhen können, wie sowohl Rechnung als ein besonderer darauf gerichteter Versuch ergab, aber, abgesehen davon, dass dies ein absolut, nicht relativ constanter Fehler gewesen wäre, wurde er, wie oben schon hervorgehoben, in der That stets sorgfältig vermieden.

Nachdem somit gesichert war, dass die Absorptionsapparate ihre Gewichtszunahme nur der Absorption elektrisirten Sauerstoffs verdanken, kam es in Frage, ob etwa ein Theil des oxydirten Jodkaliums sich der Anzeige durch die Titrirung entzog ohne zugleich der Wägung zu entgehen. Dies hätte dann der Fall sein können, wenn Jod oder Jodsäure durch jenen Asbestpfropf bis in die Schwefelsäure mitgeführt worden wäre. Dies war aber nicht der Fall, denn die Schwefelsäure blieb nicht nur stets farblos, während sie sich nach absichtlicher Wegnahme des Asbestpfropfes von durch den Gasstrom hineingeführtem Jod färbte, sondern es war auch, wie schon angegeben, kein Jod in anderer Weise nachweisbar hinter dem Asbestpfropf; um aber jeden Verdacht zu beseitigen, dass doch auf dem in Rede stehenden Moment jene Differenz beruhet haben möchte, habe ich nach zwei Versuchen den Inhalt des Jodkalium-Kugelapparats so ausgeleert, dass, wie es leicht geschehen kann, das in dem Asbestpfropf zurückgehaltene Jod und Jodsäure für sich zur Bestimmung durch Titrirung gelangte, wobei ich bemerke, dass der ganze Asbestpfropf nicht etwa nur extrahirt, sondern mit in den Becher aufgenommen wird, in welchem die Titrirung geschehen soll, und dass nach beendeter Titrirung die feinen, nicht verfilzten Asbestfasern absolut farblos sind,

so wie, dass selbstverständlich für den Zusatz der hinreichenden Menge reinen Jodkaliums, zur Zersetzung der Jodsäure, gesorgt wurde: nach 2—3 stündigem Versuch wurde für den Asbestpfropf nicht mehr, als 0,003—0,005 Grm. Jod im Ganzen angezeigt, was einer für die Wägung verschwindenden Sauerstoffmenge entspricht, und da nun in dem Asbestpfropf jedenfalls der bei weitem grösste Theil des aus der Jodkaliumlösung fortgeführten Jods stecken bleibt —, nachweisbar war es hinter demselben gar nicht mehr, — so ist klar, dass jene constante bedeutende Differenz im Resultat der Titrirung und Wägung auch nicht auf einem Jodverlust für die Titrirung beruhen kann; dass ein solcher Verlust nicht etwa durch unvollständiges Ausleeren und Ausspühlen der Jodkaliumvorlage herbeigeführt wurde, wird wohl der Erwähnung kaum bedürfen.

Es kam nun in Frage, ob bei der Titrirung selbst der Fehler eingeführt wurde. Dass im Ganzen bei der Jodtitrirung leichter etwas zu viel als zu wenig unterschwefligsaures Natron verbraucht wird, ist bekannt; die allgemeine Ungenauigkeit beim Titriren ist also auf Erhöhung der Zahlen für das Jod und des berechneten Sauerstoffs und somit wiederum gegen den Sinn jener Differenz gerichtet, doch konnte beiläufig dieser Fehler immer nur sehr klein sein, weil die benutzten Lösungen des unterschwefligsauren Natrons mit 1 CC. nicht über 0,005 Grm. Jod anzeigten. Ich hebe hervor, dass es unter keinen Umständen an dem zur Zersetzung der Jodsäure nöthigen Jodkalium in der Lösung (resp. Jodwasserstoff) fehlte, dass ich, auch wo es durchaus nicht nöthig gewesen wäre, wohl noch reines Jodkalium vor dem Titriren zusetzte, dass ich die zum Zersetzen nöthige verdünnte Salzsäure theils ganz allmählich, tropfenweis, theils von vorn herein vollständig zusetzte, die zu titrirende Lösung in zwei Hälften theilte, die mit den angedeuteten Modificationen titrirt wurden, ohne dass die Resultate die geringste Differenz zeigten. Ich habe ferner wiederholt reine Lösungen von jodsaurem Kali, in der gewöhnlichen Weise bereitet, von verschiedenem Procentgehalt, namentlich auch von derartigem Gehalt, wie er bei jenen Versuchen in Betracht kam, unter Zusatz von reinem Jodkalium mit denselben Lösungen von unterschwefligsaurem Natron titrirt und dabei stets so genau die der Be-

reitung nach vorhandene Menge von Jodsäure wiedergefunden, dass die Lösung des jodsauren Kalis hätte zur Feststellung des Titers der unterschwefligsauren Natronlösung dienen können. Kurz in der Ausführung der Titrirung konnte jene Differenz nicht begründet sein.

Endlich habe ich in vier Versuchen die durch Ozon theilweise oxydirte Jodkaliumlösung zur Hälfte mit unterschwefligsaurem Natron, zur Hälfte mit schwefliger Säure, die so verdünnt war, dass 1 CC. nicht über 0,00187 Grm. Jod anzeigte, titrirt, und jedes Mal so gut wie identische Resultate erhalten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher die beiden ersten Versuche 12 und 13 zu denen der Tabelle A gehören, die beiden anderen zu einer Versuchsreihe, in welcher jene Differenz zwischen Wägungs- und Titrirungsresultat noch viel grösser ist, als in obigen Versuchen, und welche später erst in Betracht kommt.

Versuch	Die durch NaO, S_2O_2 angezeigte Jodmenge in Grms.	Die durch SO_2 angezeigte Jodmenge in Grms.
12	0,7808	0,7862
13	0,7965	0,7900
39	0,0430	0,0443
40	0,0487	0,0495

Bei den, die in Rede stehende Frage gar nicht berührenden, kleinen Differenzen im Resultat der beiden Titrirungen kommt vornehmlich der beim Abmessen der beiden Portionen, deren eine mit unterschwefligsaurem Natron, die andere mit schwefliger Säure titrirt werden sollte, begangene Fehler in Betracht.

Nach allen diesen Controlen, die sämmtlich sowohl das Wägungsresultat, als das Titrirungsresultat principiell fehlerfrei erscheinen liessen resp. auf solche Fehler hinwiesen, die eher das Wägungsresultat im Ganzen etwas zu klein, das Titrirungsresultat im Ganzen etwas zu gross zu machen tendirten, musste die Entscheidung, welches von beiden das richtige sei, von solchen Versuchen erwartet werden, in denen ein drittes Moment zur entscheidenden Bestimmung gegeben war. Zu diesem Zweck

wurden genau bestimmte Mengen von reinem Jodkalium in die Vorlage h gebracht und so lange der elektrisirte Sauerstoffstrom wie sonst durchgeleitet, bis sämmtliches Jodkalium oxydirt war. Man kannte dann die Gewichtsmenge Sauerstoff, die zur Verwandlung des vorgelegten Jodkaliums in jodsaures Kali nöthig war und konnte diese mit dem Resultat der Wägung und der Titrirung vergleichen.

Die folgende Tabelle B enthält die Ergebnisse von 12 derartigen Versuchen, zu denen zunächst noch Folgendes zu bemerken ist. Zur genauen Kenntniss der vorgelegten Jodkaliummengen, wie sie in der VIII. Spalte verzeichnet sind, wurde von dem zuletzt bei 100^0 getrockneten, auf seine Reinheit geprüften Jodkalium eine gewogene Menge in Wasser gelöst, die Quantität der Lösung genau abgemessen, und mit der Pipette die beabsichtigte Quantität in die Vorlage h eingefüllt, was unter Nachspritzen von Wasser ohne jeden Verlust ausgeführt werden konnte; zur Controle wurde eine mit derselben Pipette abgemessene gleich grosse Quantität der Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Hinsichtlich des Verlaufs des Versuchs ist zu bemerken, dass unter meinen in der Tabelle angegebenen Versuchsbedingungen 5—12 Minuten vor vollständiger Beendigung der Oxydation die Flüssigkeit beginnt Ozon durchzulassen; die Menge des Durchgelassenen steigt dann fortwährend, bis zuletzt gar Nichts mehr absorbirt wird. Kurz vor Beginn des Ozon-Durchlassens bemerkt man deutlich Abnahme des freien Jods, allmählich fortschreitende Entfärbung, bis zuletzt die Flüssigkeit absolut farblos und damit wieder neutral wird; während dieser Entfärbung ändert sich auch der Farbenton, an Stelle der Farbe der Lösung von Jod in Jodkalium, tritt gleichzeitig mit Beginn des Durchlassens von Ozon die etwas differente Farbe sehr verdünnten Jodwassers. So lange die Lösung noch nicht absolut farblos und vollständig zu jodsaurem Kali oxydirt ist, erscheinen, schwächer und schwächer werdend, noch Nebel über derselben, was nach oben Erörtertem auf eine, wenn auch geringe und immer abnehmende Ozonabsorption hinweis't, wie denn in der That auch das freie Jod schliesslich vollkommen verschwindet, oxydirt wird; die Nebel hören auf zu erscheinen kurz nach-

dem vollständige Entfärbung eingetreten ist und von nun an auch, wenigstens im Laufe ½ Stunde, keine weitere Gewichtszunahme der Absorptionsapparate nachweisbar ist. Da das Ozon von der Jodkaliumvorlage (die aber dann schon kein Jodkalium mehr enthält) durchgelassen wird noch ehe die Oxydation ganz beendet ist, so kann man die Schwefelsäurevorlage nicht durch Kautschukschlauch anfügen, wenn man den Versuch ganz zu Ende führen will; da ich bei einem Theil der Versuche die eingeschliffene Schwefelsäurevorlage nicht zur Disposition hatte, so wurde hier der Versuch unterbrochen, sobald das Ozon begann durchgelassen zu werden: diese Versuche sind in der Spalte VI mit einem Sternchen bezeichnet, und in ihnen kann nicht ganz genau die der Rechnung nach zu fordernde in Spalte VII verzeichnete Sauerstoffmenge als Gewichtszunahme erwartet werden.

Tabelle B.

Versuch	I. Schlagweite am Auslader als Mass der angewendeten Spannung in Cntmtr.	II. Dauer des Versuchs in Minuten.	III. Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms in Litern für 1 Stunde.	IV. Durch Titrirung bestimmte Jodmenge in Grms.	V. Aus der Jodmenge sich berechnende Sauerstoffmenge in Grms.	VI. Gewichtszunahme der Absorptions-Apparate in Grms.	VII. Die nach der Menge des oxydirten Jodkaliums zu erwartende Sauerstoffmenge in Grms.	VIII. Menge des vorgelegten Jodkaliums in Grms.	IX. Gewichtszunahme für 1 Stunde in Grms.
18	6,4	147	2,4	—	—	0,086	0,0866	0,300	0,0351
19	6	151	2,8	—	—	0,087	0,0866	0,300	0,0345
20	7	139	2,37	1,295	0,081	0,082	0,0817	0,284	0,0354
21	5,4	111	2,5	0,868	0,0547	0,055*	0,0565	0,196	0,0295
22	5,5	164	2,4	1,0727	0,067	0,067*	0,0699	0,242	0,0247
23	7,5	169	2,0	1,0794	0,068	0,0675*	0,0699	0,242	0,0240
24	7	122	2,55	1,0690	0,0673	0,068*	0,0699	0,242	0,0334
25	5,6	140	2,35	0,9271	0,0584	0,058*	0,0610	0,213	0,0248
26	5,8	121	2,3	0,9452	0,0595	0,059*	0,0610	0,213	0,0292
27	7,3	128	2,0	0,9679	0,0609	0,0605	0,0610	0,213	0,0283
28	6	157	1,94	0,9592	0,0603	0,0610	0,0610	0,213	0,0233
29	3	133	2,37	0,5643	0,0355	0,0350	0,0366	0,127	0,0157

Die Tabelle lehrt, dass wenn sämmtliches Jodkalium oxydirt ist, Wägung und Titrirung das gleiche Resultat geben, und zwar das Resultat, dass das Jodkalium zu jodsaurem Kali oxydirt ist, weder zeigt sich eine darüber hinaus gehende Gewichtszunahme, noch fehlt in dem (die ursprünglich vorhandene Jodmenge versechsfacht anzeigenden) Titrirungsresultat irgend ein Theil des vorgelegten Jods. (Um titriren zu können wurde natürlich reines Jodkalium zugesetzt.) Die in den Spalten V und VI verzeichneten zusammengehörigen Werthe sind sämmtlich so gut wie identisch, es ist keine Spur jener constanten Differenz vorhanden, und was die unter Annahme der vollständigen Oxydation des Jodkaliums zu jodsaurem Kali sich berechnenden Sauerstoffwerthe in Spalte VII betrifft, so sind diese in den Versuchen 18. 19. 20. 27. 28. gleichfalls wiederum so gut wie identisch mit jenen, in den mit Sternchen bezeichneten Versuchen sind aus angeführter Ursache die Werthe in Spalte VII etwas grösser, als die entsprechenden unter V und VI (die Differenz würde die Lösung noch aufgenommen haben, wenn der Versuch ganz zu Ende geführt worden wäre), und im Versuch 29 ist die betreffende Differenz wahrscheinlich durch einen kleinen Fehler in der Bestimmung der vorgelegten Jodkaliummenge bedingt. Im Ganzen aber ist die Uebereinstimmung in allen 12 Versuchen so gross, wie sie bei möglichst sorgfältiger Ausführung derartiger Vergleichungen nur irgend erwartet werden kann.

Zunächst beweisen diese Versuche von Neuem, was vielleicht gegenüber einer früher aus jener Differenz zwischen Wägungs- und Titrirungs-Resultat gezogenen Schlussfolgerung noch einmal hervorgehoben werden darf, dass das, was die Jodkaliumlösung mit vorgelegter Schwefelsäure aus dem elektrisirten Sauerstoffstrom aufnimmt nur Sauerstoff ist, dass das Ozon nicht etwa trotz aller Trocknungsvorrichtungen eine höhere Oxydationsstufe des Wassers ist. Sie beweisen ferner, dass der elektrisirte Sauerstoffstrom in der Jodkaliumlösung so lange, als das Jodkalium noch nicht sämmtlich vollständig zu jodsaurem Kali oxydirt ist, kein Wasserstoffsuperoxyd erzeugt, wenigstens nicht bleibend herstellt, wie es auch wegen des freien Alkalis in der noch nicht vollständig oxy-

dirten Jodkaliumlösung von vorn herein nicht wahrscheinlich war. Sodann beweisen diese letzten Versuche noch neben allen oben mitgetheilten Controlen die Verlässlichkeit des Versuchsverfahrens, denn die Uebereinstimmung der Zahlen in den Spalten IV, V, VI der Tabelle B könnte nicht stattfinden, wenn z. B. ein merklicher Verlust an Jod oder Jodsäure aus der Vorlage h während des Durchleitens des elektrisirten Sauerstoffs stattfände, oder wenn sonst bei Ausführung der Bestimmungen ein constanter Fehler begangen worden wäre, und es wurde bei diesen letzten Versuchen in jeder Beziehung genau ebenso verfahren, wie bei jenen früheren.

Es bedarf nun auch nach Allem keiner weitern Begründung des Schlusses, dass jene Differenz im Resultat der Wägung und Titrirung in den Versuchen, in denen das vorgelegte Jodkalium nur zum Theil oxydirt wurde, nur darauf beruhen kann, dass die nach der Jodtitrirung berechnete Sauerstoffmenge zu klein ausfällt, die Wägung liefert das richtige Resultat, die Titrirung ein zu geringes. Die Voraussetzungen der Rechnung müssen unrichtig sein: dieselben sind aber, dass in der durch Ozon theilweise oxydirten Jodkaliumlösung als Produkte der Oxydation nur enthalten seien freies Jod, freies Kali und jodsaures Kali. Dass diese drei Körper vorhanden sind, kann nicht zweifelhaft sein, wären sie allein vorhanden, so müsste die Titrirung zum richtigen Resultat führen, sie muss zu einem unrichtigen zu geringen Resultat führen, wenn ausser jenen noch eine andere Jodverbindung von gewissen Eigenschaften als Produkt der Oxydation zugegen ist.

Im Allgemeinen kann, so fern es ein Oxydationsprodukt sein muss, nur an eine Verbindung gedacht werden, die entweder eine höhere oder niedere Oxydationsstufe, als die Jodsäure ist. In jedem Falle muss sich das in dieser Verbindung enthaltene Jod der Anzeige durch die Titrirung sowohl mit unterschwefligsaurem Natron, wie mit schwefliger Säure entziehen (andere etwa erdenkbare Annahmen um ein Misverhältniss zwischen angezeigtem Jod und vorhandenem Sauerstoff auftreten zu lassen sind nicht durchführbar), d. h. die fragliche Verbindung muss weder durch Jodwasserstoff noch durch schweflige Säure reducirbar sein. Obwohl nun unter den bekannten Oxydationsstufen des Jods grade die Ueber-

jodsäure durch grössere Beständigkeit ausgezeichnet ist und durch schweflige Säure nicht reducirt wird (über ihr Verhalten zu Jodwasserstoff fand ich keine Angabe), so ist doch wohl die Annahme einer höhern Oxydationsstufe in der unvollständig oxydirten Jodkaliumlösung sehr unwahrscheinlich, weil die ganz zu Ende geführte Oxydation sämmtliches Jodkalium in jodsaures Kali verwandelt, folglich Ueberjodsäure als ein schliesslich wieder reducirtes Uebergangsstadium angenommen werden müsste. Als gegenüber der Jodsäure niedere Oxydationsstufen, deren eine mit viel grösserer Wahrscheinlichkeit von vorn herein als Uebergang vom freien Jod zu Jodsäure anzunehmen sein würde, sind bekanntlich verschiedene, theils aber ganz unsichere, theils auch nur unvollkommen bekannte Körper beschrieben, ein Jodoxyd, eine jodige Säure, eine Unterjodsäure, eine Jod-Unterjodsäure, und eine der Chlorochlorsäure entsprechende Jodsäure. So viel ich sehe ist das Verhalten auch der relativ besser bekannten dieser Verbindungen nicht so weit untersucht, dass sich erkennen liesse, ob etwa eine derselben jenen Forderungen entspricht, und ich habe bisjetzt mich in dieses dunkle Gebiet nicht hineinwagen können, zumal für meine hier mitgetheilten Untersuchungen das praktische Resultat von grösserer Wichtigkeit war, dass nämlich im Allgemeinen die Berechnung des von ursprünglich neutralem Jodkalium aufgenommenen Ozongewichts aus dem durch Titrirung bestimmbaren Jod nicht statthaft ist, einen zu kleinen Werth ergiebt, wenn nicht sämmtliches Jodkalium oxydirt wurde, in welchem Falle wiederum die Titrirung unnöthig wird, da man dann neben der Wägung die Rechnung nach der oxydirten Jodkaliummenge hat. Für ganz bestimmte Versuchsbedingungen würde sich die Grösse des Fehlers allerdings wohl feststellen und in Rechnung nehmen lassen, aber seine relative Grösse ist sehr beeinflusst durch gewisse Versuchsbedingungen.

Es giebt bestimmte Umstände, unter denen die Titrirung zu annäherungsweise richtigem Resultat führt, nämlich annäherungsweise zu demselben Werth, den die Wägung ergiebt, dies ist erstens der Fall, wenn der in der Lösung noch vorhandene Jodkaliumrest sehr wenig beträgt, also in sehr verdünnter Lösung sich befindet, wie in dem Versuch 17

der Tabelle A, in welchem, wie schon bemerkt, schliesslich nur noch 0,078 Grm. Jodkalium in 10 CC. Flüssigkeit übrig waren: es ist leicht verständlich, dass in solchem Falle, bei so geringer Dichtigkeit des noch vorhandenen Jodkaliums sich der Zustand der Lösung schon dem der vollständigen Oxydation zu jodsaurem Kali nähert.

Auffallend wird es erscheinen, dass zweitens auch dann jene Differenz zwischen Wägung und Titrirung kleiner wird, wenn statt Jodkaliumlösungen mittlerer Concentration sehr concentrirte, nahe gesättigte Lösung angewendet wird. Hier kommt ein besonderer Umstand in Betracht. Die in den Versuchen 15 und 16 der Tabelle A vorgelegten Lösungen waren so concentrirt, dass, wie auch oft in anderen ähnlichen Fällen beobachtet, an der Stelle der Röhre des Kugelapparats, bis wohin der völlig trockne Gasstrom die Lösung vorgedrängt hält, und wohin nun die Lösung beim Durchgehen der einzelnen Gasblasen immer gleichsam leckt, eine dicke weisse Krystallkruste nach und nach entstand; was sich dort grade an der Gränze der Flüssigkeit ausscheidet ist zunächst Jodkalium, welches zu jodsaurem Kali daselbst oxydirt wird und als solches schwerer löslich haften bleibt, während immer wieder etwas Jodkalium sich daran absetzt. So bietet sich dem herankommenden Ozon noch vor Eintritt in die Lösung stets eine kleine Menge Jodkalium so lange als oxydirbar dar, bis sie vollständig zu jodsaurem Kali oxydirt ist und in dem damit der grösste Theil des Ozons in Anspruch genommen wird, kommt es dazu, dass schliesslich relativ mehr vollständig oxydirtes Jod vorhanden ist, als dann, wenn jene successiven Ausscheidungen kleiner Mengen Jodkaliums an der Eintrittsstelle des Ozonstroms wegen geringerer Concentration der Lösung nicht stattfinden.

Die in Rede stehende Fehlerhaftigkeit des Titrirungsresultats wird dann ganz vermieden, wenn man die Desozonisation durch angesäuerte Jodkaliumlösung, also durch Jodwasserstoff bewirkt; in diesem Falle findet man natürlich keine Jodsäure, aber es entspricht auch die durch Titration angezeigte Menge freien Jods der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate, wie der Versuch 30 der Tabelle A zeigt. Die dort angewendete Lösung ist beiläfig dieselbe, deren sich Andrews bei quantita-

tiven Ozonbestimmungen bediente, der gleichfalls Uebereinstimmung der unter solchen Umständen aus dem Titrirungsresultat und der durch Wägung bestimmten Ozonmenge fand[1]). Ich habe zur Controle die gleiche Quantität derselben sauren Lösung während des Versuchs vor die Elektrisirungsröhre zwischen die Kaliwaschflasche und die Trockenapparate eingeschaltet um eine etwaige von Ozon unabhängige Jodausscheidung für die das Ozon absorbirende Portion in Abzug bringen zu können; innerhalb der kurzen Versuchsdauer aber blieb die Lösung im nicht elektrisirten Sauerstoffstrom unzersetzt. Ich konnte für meine quantitativen Versuche bisher keinen weitern Gebrauch von der angesäuerten Jodkaliumlösung machen, einerseits, weil hier allerdings der Verlust von Jod, die Fortführung aus der Vorlage h auf die Dauer nicht zu vermeiden ist, anderseits weil bei den grossen Ozonmengen in meinen Versuchen das Jod sich an der Eintrittsstelle des Gasstroms in so dicken krystallinischen Massen ausschied, dass temporäre Verstopfung der Röhre und zu grosse Unregelmässigkeit des Sauerstoffstroms eintrat. (Das ausgeschiedene Jod musste nachher zum Zweck der Titrirung erst mit viel Jodkalium in Lösung gebracht werden).

Sehr viel grösser, als in den obigen Versuchen, wird die Differenz zwischen dem Resultat der Wägung und Titrirung, wenn das Ozon nicht mit mässiger aber *constanter* Dichtigkeit anhaltend durchgeleitet wird, sondern ein an Dichtigkeit rasch abnehmender Ozongehalt des Sauerstoffstroms zur Absorption durch neutrale Jodkaliumlösung gelangt. So ist es nämlich, wenn man in dem Apparat Fig. V eine Quantität Sauerstoff zuerst längere Zeit elektrisirt und dann den Inhalt durch nicht elektrisirten Sauerstoff austreibt. Man erzeugt dabei zwar, wie unten erörtert werden wird, niemals so viel Ozon in der gleichen Zeit, wie wenn man den Sauerstoff im Strom elektrisirt, aber doch leicht so viel, dass das Ozon beim Austreiben mit einem Strom von gleicher Geschwindigkeit, wie in den obigen Versuchen, eine kurze Zeitlang mit sehr viel grösserer Dichtigkeit zum Jodkalium gelangt, während später nur noch

---

1) Philosophical transactions. 1856. p. 1.

geringe Reste aus der Röhre auszutreiben sind. Die folgende Tabelle C zeigt, wie bedeutend unter diesen Umständen das Titrirungsresultat hinter dem der Wägung zurückbleibt. Die betreffenden Versuche werden in ihren übrigen Beziehungen erst unten von Interesse.

Tabelle C.

Versuch	I. Durch Titrirung bestimmte Jodmenge in Grms.	II. Aus der Jodmenge sich berechnende Sauerstoffmenge in Grms.	III. Gewichtszunahme der Absorptionsapparate in Grms.	IV. Verhältniss der Gewichtszunahme zu der titriten Jodmenge anstatt 1:15,875.	V. Procentgehalt und Menge der vorgelegten Jodkaliumlösung
31	0.04563	0,00287	0,0085	1 : 5,36	5 CC. 4,26%
32	0,05630	0,00355	0,0105	1 : 5,36	5 „ 4,26 „
42	0,06033	0,00380	0,0137	1 : 4,4	5 „ 7 „
34	0,03823	0,00240	0,0115	1 : 3,32	5 „ 8 „
35	0,03521	0,00230	0,0090	1 : 3,91	5 „ 8 „
36	0,06237	0,00390	0,0160	1 : 3,9	8 „ 10 „
38	0,02535	0,00160	0,0080	1 : 3,16	5 „ 10 „
33	0,05070	0,00319	0,0085	1 : 5,96	5 „ 20 „
37	0,04460	0,00280	0,0070	1 : 6,37	5 „ 30 „
41	0.05577	0,00350	0,0075	1 : 7,43	5 „ nahe gesättigt.
39	0.04300	0.00270	0,0055	1 : 7,8	5 „ 5% } mit langsamern Strom ausgetrieben.
40	0,04875	0,00307	0,0050	1 : 9,7	5 „ 5% }

Es ist leicht verständlich, wie unter den genannten Umständen die Fehlerhaftigkeit des Titrirungsresultats sich steigert, sofern sie auf der Bildung einer der Anzeige durch Titriren sich entziehenden niederen Oxydationsstufe des Jods als Uebergang zur Jodsäure beruhet: was beim ersten Andrang des mit relativ sehr grosser Dichtigkeit in dem Gasstrom enthaltenen Ozons begonnen wurde zur Oxydation wird nun sehr unvollkommen zu Ende geführt, weil nach kurzer Zeit sich der Ozongehalt des Gasstroms so vermindert, dass nur noch wenig damit zu weiterer Oxydation geleistet wird. Bemerkenswerth und nach Vorstehendem leicht

verständlich ist, dass auch die Geschwindigkeit des austreibenden oder auswaschenden Sauerstoffstroms von Einfluss ist, wie denn in den beiden Versuchen 39 und 40 der die Röhre entleerende Sauerstoffstrom besonders langsam, unter 2 Liter in der Stunde, war, und hier sich die Grösse der Differenz auch bedeutend kleiner erweis't als in den übrigen Versuchen, in denen die Jodkaliumlösung gleiche oder ähnliche Concentration hatte, die Geschwindigkeit aber 2,25—2,5 Liter in der Stunde betrug. In dem Versuch 41 zeigt sich die Wirkung der bedeutenden Concentration der Jodkaliumlösung resp. des Auskrystallisirens an der Gränze der Lösung im Sinne obiger Erörterung; vielleicht Aehnliches auch im 37 Versuch. Die übrigen Differenzen in der Grösse der Abweichung zwischen Wägungs- und Titrirungsresultat, wie sie in den Verhältnisszahlen der Spalte V dieser Tabelle hervortreten, können leicht auf kleinen Unterschieden in der Geschwindigkeit des austreibenden Gasstroms beruhen.

Die Fehlerhaftigkeit des Titrirungsresultats bei Versuchen der letzten Art, noch dazu bei ihrer so bedeutenden Grösse, ist von ganz besonderer Wichtigkeit, weil solche Versuche es sind, welche bei Bestimmungen des Verhältnisses zwischen der Contraction beim Elektrisiren des Sauerstoffs und dem Gewicht des darin enthaltenen Ozons in Betracht kommen, und bei denen also die auf Jodtitrirung in ursprünglich neutraler Jodkaliumlösung beruhenden Ozonbestimmungen sehr unrichtig ausfallen müssen.

Es zeigt sich bei der Oxydation des neutralen Jodkaliums durch elektrisirten Sauerstoff noch eine Erscheinung, die nicht unerwähnt bleiben darf. Das durch Titrirung zu bestimmende Jod nämlich findet sich zum Theil frei, zum Theil als Jodsäure; wendet man unterschwefligsaures Natron zum Titriren an, so kann man, wie oben schon bemerkt, die Menge des freien Jods zuerst für sich bestimmen. In obiger Tabelle A sind die bisher in Frage gekommenen in der Spalte IV verzeichneten Jodmengen die Summe des freien Jods und des versechsfacht angezeigten Jods der Jodsäure, in der Spalte X sind allein die Mengen freien Jods verzeichnet. In der folgenden Zusammenstellung sind die Versuche 1—16 der Tabelle A angeordnet nach der Concentration der zur Absorption

des Ozons vorgelegten Jodkaliumlösung und in der dritten Spalte die für die gleiche Menge (10 CC.) der Lösungen verschiedener Concentration sich ergebenden freien Jodmengen.

Versuch	Procentgehalt und Menge der vorgelegten Jodkalium-lösung.	Menge des bei der Titrirung bestimmten *freien* Jods in Grms.	*Freies* Jod auf 10 CC. der Lösung im Mittel in Grms.
9	10 CC. 5%	0,0070	0,0065
11	10 „ 5 „	0,0070	
13	18 „ 5 „	0,0105	
17	9 „ 4,26 „	0,0066	
4	10 „ 10 „	0,0090	0,0091
5	10 „ 10 „	0,0100	
10	9 „ 10 „	0,0075	
1	10 „ 20 „	0,0125	0,0121
6	12 „ 20 „	0,0150	
14	10 „ 20 „	0,0115	
2	10 „ 30 „	0,0200	0,0210
3	5 „ 30 „	0,0095	
8	5 „ 30 „	0,0125	
15	10 „ nahe gesättigt.	0,0252	0,0245
16	10 „ nahe gesättigt.	0,0237	

Es zeigt sich, dass, wenn, wie in allen diesen Versuchen, der grössere Theil des vorgelegten Jodkaliums noch unoxydirt vorhanden ist, die Menge des freien Jods im Allgemeinen steigt mit der Menge des vorgelegten Jodkaliums, jedoch nicht proportional derselben. Leitet man Ozon durch Jodkaliumlösung, so nimmt anfänglich die Menge des freien Jods zu, aber nur bis zu einem gewissen Maximum, welches nicht von dem Ozongehalt des Sauerstoffstroms, sondern von der Quantität des vorgelegten Jodkaliums abhängig ist, und über diesen Gehalt an freien Jod kommt es bei weiterm Durchleiten von Ozon nicht. Wie schnell dieser constante Gehalt der Lösung an freiem Jod erreicht wird, das hängt von der Quantität des Ozons ab, die in gewisser Zeit zur Wirkung kommt. Ist ursprünglich so wenig Jodkalium vorhanden, dass

im Laufe des Versuchs das Ozon den grössern Theil davon oxydirt und nur ein kleiner Rest unoxydirt übrig bleibt, so nimmt während des Versuchs der Gehalt an freiem Jod wieder ab, wie denn bei vollständiger Oxydation einer Portion Jodkaliumlösung zuletzt auch alles freie Jod zu Jodsäure oxydirt wird. Das freie Jod in der desozonisirenden Jodkaliumlösung bildet gleichsam den zuerst hergestellten und immer wieder ergänzten Vorrath, von welchem fort und fort ein Theil weiter oxydirt wird, und wie gross nun dieser, bei nahezu unverändertem Jodkaliumgehalt constante Vorrath an freiem Jod ist, das hängt von der Menge des Jodkaliums ab. Man wird sich vorstellen dürfen, dass eine gewisse Menge Jodkalium eine gewisse (relativ kleine) Menge Jod vor der Oxydation durch Ozon zu schützen vermag; aber es findet diese Wirkung nicht etwa in dem Mengenverhältniss statt, wie einfach Jodkalium zu zweifach Jodkalium oder hydriodigem Kali wird.

Ich wende mich jetzt zu der Erörterung der Abhängigkeit der Grösse der Ozonerzeugung im Sauerstoff*strom* von der Grösse der zur Elektrisirung angewendeten elektrischen Spannung. In diesem Interesse sind in der folgenden Tabelle D sämmtliche Versuche der Tabelle A nebst drei weiteren hiehergehörigen Versuchen (44. 45. 46), im Ganzen 21 Versuche so zusammengestellt, dass die ersten 17 Versuche nach der am Auslader gemessenen Schlagweite oder Funkenlänge geordnet sind; die vier letzten sind für sich aufgeführt, weil bei ihnen die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms ansehnlich grösser, als in den übrigen Versuchen war, was neben der Grösse der elektrischen Spannung von Einfluss ist.

Tabelle D.

Versuch	Schlagweite am Auslader als Maass der angewendeten Spannung in Centmtr.	Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms in Litern für 1 Stunde	Gewichtszunahme der Absorptionsapparate für 1 Stunde in Grms.	Mittel der Gewichtszunahmen für 1 Stunde in Grms.
14	1,5	2,20	0,0060	
9	4—5	2,50	0,0253	0,0274
10		2,0	0,0282	
11		2,33	0,0290	
12		2,17	0,0265	
13		2,17	0,0270	
15		2,28	0,0285	
5	5—6	2,27	0,0313	0,0322
6		2,28	0,0327	
7		2,5	0,0325	
8		2,37	0,0335	
16		2,66	0,0313	
1	6—7	2,22	0,0377	0.0389
2		2,67	0,0407	
3		2,25	0,0397	
17		2,35	0,0377	
30		2,14	0,0385	
4	6	3,4	0,0415	
44	8,5		0,0382	
45	9,7	4,0	0,0392	
46	10,8	3,0	0,0380	

Nach dem früher Entwickelten sind die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate, wie in der 3. Spalte verzeichnet, das Maass der Ozonerzeugung. Es musste für die jetzt in Rede stehende Vergleichung Abstand genommen werden von einer genauen Angabe der Schlagweite für jeden einzelnen Versuch, theils weil dieselbe nicht immer bis auf 1 Millimeter genau gemessen wurde, theils weil sie sich oft während des Versuchs innerhalb gewisser Gränzen änderte, aber keineswegs immer nur verminderte, theils endlich, weil für eine genauere Unterscheidung der

Spannungsgrössen die übrigen, nicht gleichgültigen Versuchsbedingungen, namentlich die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms hätten constanter gehalten werden müssen. Es genügt vollkommen für die Feststellung des Hauptfactums, die Versuche, bei denen die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms zwischen 2 und 2,6 Liter in der Stunde variirte, so zu ordnen, dass die in Tabelle A bezeichneten mittleren Schlagweiten in vier Gruppen gebracht werden, wie in Tabelle D geschehen ist.

Es erhellt auf's Deutlichste, wie die in der gleichen Zeit im elektrisirten Sauerstoffstrom in ein und demselben Apparat (resp. in bezüglich der in Betracht kommenden Bedingungen gleichen Apparaten) erzeugte Ozonmenge wächst, wenn die angewendete Spannung resp. die Schlagweite wächst von 1,5 Cm. bis auf 7 Cm. Innerhalb der Schlagweiten von 4—7 Cm. wachsen die in der Stunde erzeugten Ozonmengen, wenn man die Mittelzahlen in's Auge fasst, proportional den Schlagweiten, und, sofern diese den Spannungen annähernd proportional sind, proportional den Spannungen: es verhalten sich nämlich die drei Mittel der stündlichen Ozonmengen zu einander nahezu wie die zugehörigen drei mittleren Schlagweiten:

$$\frac{0{,}0274}{\frac{0{,}0322}{0{,}0389}} = \frac{4{,}5}{\frac{5{,}3}{6{,}4}}$$

Diese Proportionalität hört für meine Apparate auf sowohl wenn die Schlagweite bedeutend unter 4 Cm. sinkt, als auch bei bedeutender Steigerung über 7 Cm. Schlagweite hinaus. Im zuerst aufgeführten Versuch 14 der Tabelle D ist die stündliche Ozonmenge für 1,5 Cm. Schlagweite unverhältnissmässig gering: für derartige geringe Spannungen, die an den Spitzen des Ausladers nicht mehr als 1,5 Cm. lange Funken gaben, waren offenbar meine Elektrisirungsapparate in so fern ungeeignet, als sie bei den nicht in Spitzenform, sondern in Form einer Anzahl der Länge nach neben einander liegender Drähte endigenden Polen vermöge des verhältnissmässig dicken Gas- und Glasüberzuges der Drähte einen zu grossen Abstand der Pole von einander darboten, so dass die beiden Enden der Inductionsrolle zu wenig auf einander wirk-

ten und wesentlich nur die unipolare Wirkung an jedem Ende zu Stande kam, die Spannung am Pole der offenen Rolle, über deren Wirksamkeit zur Polarisation des Sauerstoffs ich auf meine früheren Untersuchungen verweise.

Die drei letzten Versuche der Tabelle D 44. 45. 46. zeigen, dass bei bedeutender Steigerung der Schlagweite über 7 Cm. hinaus für meine Apparate kein weiteres Wachsthum der Ozonerzeugung stattfand, selbst bei Steigerung der Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms, was, wie sogleich zur Sprache kommt, von anderer Seite her günstig zur Steigerung der Ozonmenge ist. Dies beruhet darauf, dass mit den Werthen 9—11 Cm. Schlagweite sich dieselbe der Gränze nähert, die meine Apparate aushalten konnten. Sobald ich zufällig oder absichtlich die der Schlagweite von 12 Cm. entsprechende Spannung erreichte, wurde jedes Mal der Elektrisirungsapparat durchgeschlagen, d. h. gewöhnlich nach vorgängigem Zusammenschmelzen von zwei entgegengesetzten der feinen Glasröhren an der dünnsten Stelle wurden sie daselbst zertrümmert, und damit hatte jede Spur von Ozonerzeugung ein Ende. Es war jene Spannung eben der Gränzwerth für die Stärke, die ich meinen Apparaten bisher gab. Bei Anwendung der diesem Gränzwerth sich nähernden Spannungen von 9—11 Cm. waren in der Regel bei genauer Beobachtung, am besten im Dunkeln, hie und da in der Röhre feine Funken zu sehen, losgerissene glühende Glastheilchen, die allemal als Mahnung zur Vorsicht angesehen werden mussten. Bei Anwendung solcher Spannungswerthe war die Wirkung auf den Sauerstoff nicht gesteigert, weil hier in der That die polarisirend wirkende Spannung auf den Drahtbündeln nicht entsprechend gesteigert war, sondern neben der Spannung in höherm Masse Uebergang, Bewegung der Elektricitäten stattfand, hierdurch aber, wie unten noch zur Sprache kommt, kein Ozon, kein elektrisirter Sauerstoff erzeugt wird, sondern im Gegentheil vermöge der bei der Bewegung erzeugten Wärme Ozon zerstört wird. Für jene relativ zu hohen Spannungswerthe waren meine Elektrisirungsapparate nicht stark genug isolirend, um die Entladungen, um den Uebergang der Elektricitäten von einem Drahtbündel zum andern genügend zu verhindern oder zu ver-

zögern. Deshalb ist also auch nicht ausgeschlossen, dass für stärkere Apparate sich bei weiterer Steigerung der Spannungen dieselbe Proportionalität der Ozonerzeugung zeigen wird, die bei meinen Apparaten sich innerhalb der 4—7 Cm. Schlagweite entsprechenden Spannungswerthe zeigt[1]).

Bei Anwendung der höheren Spannungswerthe etwa von 6 Cm. Schlagweite an aufwärts zeigte sich ein bedeutender Einfluss der Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms auf die Grösse der in der Zeiteinheit erhaltenen Ozonmenge, so zwar, dass je langsamer der Sauerstoffstrom, desto weniger Ozon bei sonst gleichen Bedingungen erhalten wurde, besonders merklich in der in der Mitte erweiterten Röhre des in Fig. V. abgebildeten Apparats. Der Versuch 4 der Tabelle D zeigt sehr evident, wie sich bei der Schlagweite von 6 Cm. durch besondere Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms die Wirkung steigert, die dabei erzeugte stündliche Ozonmenge ist die höchste von allen, während in dem Versuch 28 der folgenden Tabelle E mit derselben Spannung (6 Cm. Schlagweite), aber bei nahezu halb so schnellem Sauerstoffstrom in der Stunde sehr viel weniger, wenig über die Hälfte an Ozon erzeugt wurde. Der Versuch 19 der Tabelle E hält in beiden Beziehungen einigermassen die Mitte zwischen jenen beiden. Auch die Versuche 23 und 27 der Tabelle E zeigen den in Rede stehenden Einfluss sehr deutlich, bei der geringen Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms ist die stündliche Ozonmenge auffallend gering für die angewendete Spannung, selbst wenn man berücksichtigt, dass die Versuche der Tabelle E durchgehends kleinere Ozonwerthe haben, als die der Tabelle D, was theils darauf beruhet, dass die Tabelle E jene schon in der Tabelle B enthaltenen Ver-

1) Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen während des Druckes dieser Abhandlung musste ich vor Allem bemühet sein, möglichst grosse Mengen von elektrisirtem Sauerstoff mit Hülfe stärkerer Apparate erzeugen zu können, und es ist mir gelungen, Elektrisirungsröhren herzustellen, welche die Anwendung von bis zu 24 Cm. Funkenlänge entsprechenden Spannungen gestatten, wobei die Wirkung auf den Sauerstoffstrom in hohem Masse gesteigert ist. Näheres hierüber in einer spätern Mittheilung.

suche in dem vorliegenden Interesse vorführt, in denen eine abgewogene Menge Jodkalium vollständig oxydirt wurde und in denen also, wie oben erörtert, zuletzt nur noch ein Theil des Ozons absorbirt wurde, so dass die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate in diesen Versuchen in der That nicht die ganzen in der Versuchszeit erzeugten Ozonmengen ergeben, theils auch darauf, dass der Elektrisirungsapparat für die Versuche der Tabelle E ein anderer war, wie der für die Versuche der Tabelle D angewendete. Die Steigerung der Ozonerzeugung mit Steigerung der Spannung von 3 bis 7 Cm. Schlagweite und mittlerer Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms tritt auch in diesen Versuchen der Tabelle E sehr evident hervor.

Tabelle E.

Versuch	Schlagweite am Auslader als Maass der angewendeten Spannung in Centmtr.	Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms in Litern für 1 Stunde	Gewichtszunahme der Absorptionsapparate für 1 Stunde in Grms.	Mittel der Gewichtszunahmen für 1 Stunde in Grms.
29	3	2,37	0,0157	
21	5—6	2,5	0,0295	0,0270
22		2,4	0,0247	
25		2,35	0,0248	
26		2,30	0,0292	
18	6—7	2,40	0,0351	0,0346
20		2,37	0,0354	
24		2,55	0,0334	
19	6	2,8	0,0345	
23	7,5	2,0	0,0240	
27	7,3	2,0	0,0283	
28	6	1,94	0,0233	

Was nun jenen Einfluss der Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms auf die Grösse der in der Zeiteinheit erzeugten Ozonmenge betrifft, so ist dies die Wirkung derselben Ursache, die es bedingt, dass man beim Elektrisiren stagnirenden Sauerstoffs so sehr viel weniger Ozon erzeugt in der gleichen Zeit, wie wenn der Sauerstoff im Strom elektrisirt wird;

je langsamer der Strom, desto längere Zeit braucht ein Sauerstofftheilchen um den Bereich der Elektrisirung d. h. den Bereich der nebeneinander liegenden Drahtbündel zu passiren und diese Zeit ist gleich Aufenthalt, gleich dem Stagniren an einer Stelle dieses Bereichs. Daher auch jener Einfluss der in gewissen Gränzen wechselnden Stromgeschwindigkeit leichter merklich bei Anwendung einer in der Mitte erweiterten Röhre, als bei Anwendung einer möglichst engen Elektrisirungsröhre. Aus welcher Ursache aber im stagnirenden Sauerstoff so viel weniger Ozon in der gleichen Zeit erzeugt wird, als im Strom, das wird unten zur Erörterung kommen.

Ueber die in den Tabellen angegebenen Geschwindigkeiten konnte der Sauerstoffstrom nicht wohl gesteigert werden, weil zu fürchten war, dass bei Ueberschreitung einer gewissen Gränze die Absorption, namentlich die des Wassers in den Schwefelsäurevorlagen nicht mehr vollständig erfolgen möchte.

Absichtliche Veränderungen der Temperatur des zu elektrisirenden Sauerstoffs, nämlich solche die nicht durch das Elektrisiren selbst bedingt sind, habe ich bisher nicht in den Kreis der Versuche gezogen, und bemerke ich, dass sämmtliche Versuche bei einer Temperatur der Luft von 16—19° C. angestellt wurden.

Ich komme endlich zu einigen Versuchen über die beim Elektrisiren des Sauerstoffs stattfindende Volumabnahme und das Verhältniss derselben zu dem Gewicht des für Jodkalium absorbirbaren Theiles des elektrisirten Sauerstoffs. Die von mir angewendete Versuchsmethode realisirt durch den in Fig. V abgebildeten Apparat wurde oben schon beschrieben, und ich habe nur noch einige Angaben zur Erläuterung hinzuzufügen.

Anfänglich fasste der Apparat beiderseits bis zu den Hähnen und unter Einschluss der Manometerröhre bis zum Nullpunkt im innern Schenkel (bei 17° C.) 87,5 CC. Wasser; später wurde in Folge einer unwesentlichen Modification die Capacität bis auf 93,1 CC. erhöhet; daraus erklären sich die grösseren Differenzen der Anfangs-Sauerstoffvolumina zwischen den

ersten sechs Versuchen der folgenden Tabelle F einerseits und den letzten sechs Versuchen anderseits. Vom Nullpunkt des innern Manometerschenkels an bis zu einer gewissen, vom Quecksilber nie errreichten Höhe dieses innern Schenkels betrug die Capacität 2,8 CC., und die Röhre war auf dieser Länge von 80 Mm. so weit von gleichmässiger Weite, dass auf jedes Millimeter, um welches das Quecksilber in dem innern Schenkel sich über den Nullpunkt erhob, $1/_{80}$ von 2,8 CC. in Abzug gebracht werden konnte, um der durch das Steigen des Quecksilbers bedingten Volumabnahme abgesehen von der Druckabnahme Rechnung zu tragen. Die durch das in den Apparat eingeschlossene Thermometer controlirte Erwärmung im Innern in Folge des Elektrisirens konnte so viel betragen, dass das Thermometer bis zu 13° C. höher stand, als Aussen, und dass wenigstens $3/_4$ Stunden nach Aufhören des Elektrisirens gewartet werden musste, ehe die Messung des Sauerstoffvolumens vorgenommen werden konnte, denn bevor nicht das Thermometer im Innern genau dieselbe Temperatur, wie Aussen, anzeigte, konnte nicht auf gleiche Temperatur des Gases in allen Theilen des Apparats gerechnet werden. Zum vollständigen Austreiben und Auswaschen des elektrisirten Sauerstoffs aus dem Apparat war ein 1—$1^1/_2$stündiger Sauerstoffstrom von früher angegebener Geschwindigkeit erforderlich, der natürlich, wie immer, frei von Kohlensäure und vollkommen trocken war.

Die Tabelle F enthält die Resultate von 12 derartigen Versuchen.

Tabelle F.

Versuch	I. Schlagweite am Auslader als Mass der angewendeten Spannung.	II. Dauer der Elektrisirung in Minuten.	III. Volumen des Sauerstoffs bei 760 Mm. und 0^0 in CC.	IV. Grösse der Contraction in CC. und in % des Anfangsvolums.	V. Gewicht eines der Contraction gleichen Sauerstoffvolumens bei 760 Mm. und 0^0 in Grms.	VI. Gewichtszunahme der Absorptions-Apparate in Grms.	VII. Verhältniss der Werthe V zu den Werthen VI.
31	7 Cm.	120	Anf. 80,78 Ende 77,86	2,92 = 3,6 %	0,004186	0,0085	1 : 2,03
32	6,5 abnehmend auf 5 Cm.	360	Anf. 81,419 Ende 77,504	3,915 = 4,8 %	0,00561	0,0105	1 : 1,871
33	6,5 Cm. 3,9 Cm. 2,0 Cm.	97 55 160	Anf. 81,275 Ende 77,4795	3,7955 = 4,67 %	0,00544	0,0085	1 : 1,52
34	5,3 Cm.	173	Anf. 80,317 Ende 76,579	3,738 = 4,65 %	0,00535	0,0115	1 : 2,17
35	6,9 Cm.	120	Anf. 81,079 Ende 78,173	2,906 = 3,5 %	0,00416	0,0090	1 : 2,16
36	5,3 abnehmend auf 2 Cm.	420	Anf. 81,254 Ende 76,226	5,028 = 6,2 %	0,00720	0,0160	1 : 2,25
37	7 Cm.	90	Anf. 86,331 Ende 83,956	2,375 = 2,75 %	0,00340	0,0070	1 : 2,06
38	7,5 Cm.	225	Anf. 86,568 Ende 83,642	2,926 = 3,38 %	0,00419	0,0080	1 : 1,909
39	6,9 Cm.	120	Anf. 85,712 Ende 83,509	2,203 = 2,57 %	0,00315	0,0055	1 : 1,74
40	5 Cm. 2,5 Cm.	52 28	Anf. 85,308 Ende 83,455	1,835 = 2,15 %	0,00265	0,0050	1 : 1,88
41	3,6 Cm.	420	Anf. 86,464 Ende 83,825	2,639 = 3,05 %	0,00378	0,0075	1 : 1,98
42	7,6 Cm. 3,7 Cm. 1,6 Cm.	194 186 298	Anf. 86,685 Ende 82,364	3,703 = 4,27 % 4,114 = 4,74 % 4,321 = 4,98 %	0,00620	0,0137	1 : 2,2

In den Versuchen 33 und 40 wurden absichtlich verschiedene Spannungen nach einander zum Elektrisiren angewendet, jedoch ohne die Wirkungsgrösse der einzelnen besonders zu messen, im 42. Versuch wurden die durch das Elektrisiren mit den einzelnen in der Spalte I verzeichneten Spannungswerthen erzielten Contractionen gemessen, also nach der Einwirkung der Spannung von 7,6 Cm. Schlagweite Abkühlung abgewartet und gemessen, dann mit der Schlagweite 3,7 Cm. elektrisirt, wieder Abkühlung abgewartet und gemessen.

In der VII Spalte ist das Verhältniss des Gewichts eines der Contractionsgrösse gleichen Sauerstoffvolumens bei 760 Mm. und 0^0 zu der Gewichtszunahme der vorgelegten Jodkaliumlösung (mit Schwefelsäurevorlage) verzeichnet, und man sieht, dass die Zahlen der VII Spalte Annäherungen an das Verhältniss 1 : 2 darstellen. Der Mittelwerth aus sämmtlichen 12 Versuchen ist = 1 : 1,984; wird der vielleicht in Folge unvollständiger Wasserabsorption hinter der Jodkaliumlösung in besonderm Masse fehlerhafte Versuch 33 ausser Rechnung gelassen, so ergiebt sich das mittlere Verhältniss = 1 : 2,022. Dies würde bedeuten: der von dem Jodkalium aus dem eine Zeitlang elektrisirten Sauerstoff absorbirte Theil wiegt doppelt so viel, wie das bei 760 Mm. und 0^0 gemessene Sauerstoffvolumen, welches in Folge jenes Elektrisirens zum Verschwinden kommt.

Dass der von ursprünglich neutraler Jodkaliumlösung absorbirte Theil des elektrisirten Sauerstoffs nur das Ozon desselben sei, und dass es das Ozon sei, dessen Gewicht nach obigen Versuchen das Doppelte des Gewichts der Contractionsgrösse betrage, behaupte ich keineswegs; denn ich muss es für möglich und erst durch weitere Versuche (mit denen ich beschäftigt bin) entscheidbar halten, dass das ursprünglich neutrale Jodkalium bei seiner Oxydation zu jodsaurem Kali auch einen Theil des Antozons aufnimmt. Auch halte ich jene Versuche bei der Wichtigkeit und Schwierigkeit der Frage nicht für hinreichend zahlreich und sicher, um das in Rede stehende Gewichtsverhältniss schon genau feststellen zu können, und halte es namentlich für nothwendig, die Versuche mit grösseren Mengen elektrisirten Sauerstoffs zu wiederholen, zu

welchem Zweck ich mit der Construction voluminöserer und zugleich wirksamerer Apparate beschäftigt bin. Darüber aber bin ich nicht zweifelhaft nach dem Ergebniss obiger 12 Versuche, dass das fragliche Gewichtsverhältniss nicht = 1 ist, sondern dass das vom Jodkalium Absorbirte mehr wiegt, als das in der Elektrisirungsröhre zum Verschwinden gekommene Sauerstoffvolum.

Um dieses, mit dem Ergebniss ähnlicher Versuche Anderer nicht übereinstimmende Resultat einer weitern Prüfung zu unterwerfen, habe ich noch folgenden Versuch (43) angestellt. Es wurde zur Absorption des Ozons eine gewogene Menge Jodkalium vorgelegt und absatzweise so lange und so oft je ein bestimmtes Volumen Sauerstoff elektrisirt, auf seine Contraction gemessen und ausgetrieben, bis dass das vorgelegte Jodkalium das ausgetriebene Ozon nicht mehr vollständig absorbirte, was nach den oben mitgetheilten Versuchen anzeigt, dass das sämmtliche Jodkalium nahezu vollständig zu jodsaurem Kali oxydirt ist und nur noch 1—2 Milligrms. Sauerstoff dazu fehlen. Die vorgelegte Jodkaliummenge betrug 0,0630 Grm. Zuerst wurden 86,548 CC. (760 Mm. 0^0) 111 Minuten lang mit 5,7 Cm. Schlagweite elektrisirt und dadurch eine Contraction von 2,683 CC. erzielt; nach Austreibung des Gases durch die Jodkaliumlösung wurden 84,077 CC. Sauerstoff 118 Minuten mit 6,8 Cm. Schlagweite und darauf noch 60 Minuten lang mit 3,6 Cm. Schlagweite elektrisirt, was eine Contraction von 3,00 CC. zur Wirkung hatte. Nachdem das darin enthaltene Ozon auch noch vollständig durch das Jodkalium absorbirt worden war, wurden 86,681 CC. Sauerstoff noch 15 Minuten lang mit 7 Cm. Schlagweite elektrisirt, was eine Contraction von 1,729 CC. bewirkte. Während des Austreibens des in dieser dritten Füllung enthaltenen Ozons hörte das Jodkalium auf, das Ozon vollständig zu absorbiren, es waren also noch bevor sämmtliches Ozon der dritten Füllung absorbirt war jene 0,0630 Grms. Jodkalium nahezu vollständig in jodsaures Kali verwandelt. Das den beiden ersten Contractionsgrössen entsprechende Sauerstoffgewicht ist = 0,00815 Grms.; das Gewicht der letzten Contractionsgrösse ist = 0,00247 Grms.; da nun während des Austreibens der letzten Füllung das Ozon schon nicht

mehr vollständig absorbirt wurde, so darf das Gewicht der letzten Contractionsgrösse nicht vollständig in Rechnung gesetzt werden. Würde, was aber allerdings vielleicht etwas zu wenig ist, die Hälfte des Gewichts der letzten Contraction in Rechnung gesetzt, so betrug die Summe der Gewichte derjenigen Contractionsgrössen, deren zugehöriges Ozon von dem Jodkalium absorbirt wurde = 0,00938 Grms. Die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate betrug 0,0165 Grms., und die vorgelegten 0,0630 Grms. Jodkalium würden zur vollständigen Oxydation zu jodsaurem Kali 0,0182 Grms. Sauerstoff erfordert haben. Dass die thatsächliche Gewichtszunahme um nicht ganz 0,002 Grms. hinter letzterm Werth zurückblieb, entspricht den Umständen in so fern, als eben bei Beginn des Durchlassens von Ozon das Jodkalium noch nicht ganz vollständig oxydirt ist. Das Gewicht des beim Elektrisiren verschwundenen Sauerstoffvolums würde bei obiger Annahme wenig über die Hälfte von 0,0182 betragen.

Ich lege aber begreiflicherweise auch für diesen Versuch noch kein besonderes Gewicht auf das wenn auch annähernd wieder resultirende Gewichtsverhältniss 1 : 2, wie denn ja ein derartiger Versuch der Natur der Sache nach nicht geeignet ist, das fragliche Gewichtsverhältniss genau festzustellen; sondern nur darauf lege ich das Gewicht, und dies festzustellen ist der Versuch sehr geeignet, dass der vom Jodkalium absorbirte Theil des elektrisirten Sauerstoffs bedeutend mehr wiegt, als das Volumen, um welches sich der Sauerstoff beim Elektrisiren contrahirt hatte, dass also das fragliche Gewichtsverhältniss auf keinen Fall = 1 : 1 ist.

Letzteres ist nämlich dasjenige Verhältniss zwischen den fraglichen Werthen, welches aus den ersten Versuchen über diesen Gegenstand von Andrews und Tait[1]) hervorzugehen schien, und auf welches später auch von Babo und Claus[2]) aus ihren Versuchen geschlossen haben. Wenn ich angeben soll, worauf es beruhet haben möge, dass in diesen früheren Versuchen die durch das Elektrisiren des Sauerstoffs bewirkte

1) Philosophical transactions. 1860. p. 113.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie. II Supplementband. 1863. p. 297.

Volumabnahme gleich erschien dem vom Jodkalium aus dem elektrisirten Sauerstoff absorbirten Sauerstoffvolum, was bedeuten würde, dass das vom Jodkalium Absorbirte, wie angenommen wurde das Ozon, selbstständig als Gas vorher gar nicht existirte, so lässt sich Folgendes bemerken. Die Versuche von Andrews und Tait wurden in besonders complicirter Weise angestellt und dadurch das Resultat von einer sehr grossen Zahl von Bedingungen abhängig gemacht, unter denen, wie mir scheint, eine ganz besonders bedenkliche war. Als Manometer an den Elektrisirungsapparaten diente nämlich eine mit Schwefelsäure gefüllte U förmig gebogene Capillarröhre; wenn diese Capillarröhre, wie doch leicht möglich, nicht absolut genau gleichmässig war im innern und äussern Schenkel, so musste sich die Capillarattraction in verschiedenem Maasse im innern und äussern Schenkel geltend machen und dadurch konnten die Berechnungen über die Volumabnahme in bedeutendem Maasse fehlerhaft werden. Was sodann die höchst umständliche Berechnung betrifft, so scheint es mir fraglich zu sein, ob die Vereinfachungen ihrer Differentialformel, durch welche die Verff. zu ihrer mit (1) bezeichneten Gleichung gelangen, den Umständen nach in diesem Maasse gestattet waren. Die Bestimmung des von Jodkaliumlösung absorbirten Ozons geschah indirect mittelst der Jodtitrirung; in einem Theile der Versuche wurde der Angabe der Verff. nach ursprünglich neutrale Jodkaliumlösung angewendet: hier würde sich aus Obigem ohne Weiteres die Ursache dafür ergeben, dass zu wenig Ozon bestimmt wurde; aber in anderen Versuchen wurde auch angesäuerte Jodkaliumlösung zur Ozonabsorption benutzt, und die Angabe lautet, dass diese Versuche kein anderes Resultat ergeben haben, als die, in denen neutrale Jodkaliumlösung angewendet wurde, was ich aufzuklären vielleicht später im Stande sein werde.

Was sodann die Versuche von von Babo und Claus betrifft, so wurde in diesen stets neutrale Jodkaliumlösung zur Ozonabsorption angewendet, das Jod durch unterschwefligsaures Natron bestimmt und daraus das Ozongewicht berechnet. Dass in diesen Versuchen viel zu wenig Ozon berechnet wurde ist somit nach den obigen Untersuchungen vollkommen klar, und wenn das Volumen des aus der Jodmenge berechneten

Sauerstoffs in den neun Versuchen von von Babo und Claus allerdings sehr nahe mit der beobachteten Contractionsgrösse grade übereinstimmte, d. h. also sehr nahe stets nur halb so viel Ozon bestimmt wurde, als ich in meinen Versuchen durch Wägung fand, so beruhet dies nach oben Erörtertem als ein zufälliger Umstand auf der Concentration der angewendeten Jodkaliumlösung und auf der angewendeten Geschwindigkeit des austreibenden Sauerstoffstroms: hätte ich in den hierher zur Vergleichung gehörigen Versuchen 31—42 der Tabellen F und C stets dieselben Bedingungen obwalten lassen, wie in dem Versuch 41 oder in dem Versuch 39, so würde ich, wie aus der obigen Tabelle C zu ersehen ist, bei Bestimmung des Ozons allein durch die Jodtitrirung gleichfalls stets nur auf die Hälfte des wirklich erzeugten und durch die Wägung nachgewiesenen Ozongehalts geschlossen haben. Wie aus den Tabellen A und C zu ersehen, und wie oben näher erörtert, hängt die Grösse des Fehlers, um den es sich handelt, sehr von verschiedenen Umständen ab: jenes Verhältniss, welches in seiner Abweichung von dem Verhältniss 1 : 15,875 die Fehlergrösse ausdrückt, kann bei den hier in Betracht kommenden Versuchen bis zu 1 : 4 steigen, kann aber unter Umständen (und zwar unter verschiedenen, wie die beiden Versuche 41 und 39 zeigen) auch = 1 : 7,5 bis 7,8 sein, und in diesem Falle schliesst man aus der Jodtitrirung grade nur auf die Hälfte des wirklich aufgenommenen Sauerstoffs. Da von Babo und Claus gar keine Veranlassung hatten, diejenigen Versuchsbedingungen, welche hier in Betracht kommen, zu variiren, so ist wohl wahrscheinlich, dass dieselben in den neun Versuchen wesentlich die gleichen waren, auch erhielten die Verff. in fünf voraufgehenden nicht mitgetheilten Versuchen, so wie auch in später mitgetheilten Versuchen[1]) schwankende Resultate, woran doch wohl schwerlich eine Verunreinigung des Sauerstoffs mit Stickstoff Schuld sein konnte, wie die Verff. vermutheten. Endlich hebe ich hervor, dass ich meinen Wahrnehmungen zu Folge es stets vermeiden würde, den Ozon-haltigen Sauerstoff durch eine lange vorher mit Schwefelsäurehydrat

1) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 140. 1866. p. 348.

gefüllte, daher innen mit demselben benetzte Röhre auszutreiben, wenn es gilt, den Ozongehalt unvermindert zu bestimmen.

Mehrfache Untersuchungen „über die Dichtigkeit des Ozons" wurden von Soret mitgetheilt[1]). Diese Versuche wurden nach ganz anderen Plänen angestellt, als die vorher besprochenen und die meinigen, und beziehen sich namentlich auch nicht auf in obiger Weise elektrisirten Sauerstoff, sondern auf elektrolytischen Ozon-haltigen Sauerstoff. Soret findet die von ihm erhaltenen Resultate in Uebereinstimmung mit denen von Andrews und Tait und von von Babo und Claus, ohne dass jedoch die Schlussfolgerungen übereinstimmen. Auch in Soret's Versuchen ist das Ergebniss von nicht wenigen Bedingungen abhängig, und die Ozonmengen wurden nicht durch Wägung, sondern meistens, und zwar in den näher mitgetheilten Versuchen, durch die Jodtitrirung bestimmt, nachdem Jodkaliumlösung zur Absorption angewendet worden war, die, da über Ansäuern Nichts bemerkt ist, wahrscheinlich ursprünglich neutral war. Im Uebrigen kann ich mir aber gar kein Urtheil anmassen über diese Versuche, da ich gar keine derartige selbst angestellt habe.

Irgend eine Schlussfolgerung über „Dichtigkeit des Ozons" ziehe ich aus meinen oben berichteten Versuchen nicht. Denn da ich nach meinen Untersuchungen die Ueberzeugung habe, dass durch das Elektrisiren gewöhnlichen Sauerstoffs nicht allein Dasjenige erzeugt wird, was man mit dem Ausdruck Ozon bezeichnet, nämlich der zweifellos von Jodkaliumlösung absorbirte Theil des elektrisirten Sauerstoffs, dass vielmehr neben diesem Sauerstoffzustande noch ein zweiter erzeugt wird, oder dass der „elektrisirte Sauerstoff" aus zwei Bestandtheilen besteht, so muss ich die durch das Elektrisiren bewirkte Volumabnahme des ursprünglichen Sauerstoffs betrachten als das Resultat des Auftretens von zwei verschiedenen Modificationen, Ozon und Antozon, an Stelle einer gewissen Menge gewöhnlichen Sauerstoffs, und es bleibt vorläufig unbekannt, in welcher Weise

1) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 130. 1864. p. 95. Bd. 138. 1866. p. 45. V. Supplementband. 1867. p. 148.

sich jede dieser beiden Modificationen für sich an der Volumveränderung betheiligt; auch ist es noch nicht bewiesen, wie oben schon angedeutet, dass das Jodkalium nur das Ozon und nicht etwa auch einen Theil des Antozons aus dem elektrisirten Sauerstoff aufnimmt.

Beim Elektrisiren des stagnirenden Sauerstoffs nimmt die Wirkung mit der Zeit ausserordentlich rasch ab, wie schon Andrews angab. Zu dem Effect, welcher durch das Elektrisiren eines stagnirenden Sauerstoffvolums im Laufe einer gewissen Zeit erreicht wird, geschieht bei Weitem das Meiste in den ersten 10—20 Minuten. In dem zuletzt erörterten Versuch 43 bewirkte 15 Minuten langes Elektrisiren mit 7 Cm. Schlagweite eine Contraction um 1,729 CC., im 37. Versuch (Tabelle F) das 90 Minuten lange Elektrisiren mit 7 Cm. Schlagweite eine Contraction von 2,375 CC., also nur 0,646 CC. mehr im Laufe von 75 Minuten. Während im 38. Versuch das Elektrisiren mit 7,5 Cm. Schlagweite binnen 225 Minuten eine Contraction von 2,926 CC. = 3,38% bewirkte, wurde in einem andern, in der Tabelle nicht aufgeführten Versuche in 80 Minuten mittelst 7,5 Cm. Schlagweite die Contraction von 2,64 CC. = 3,05% in demselben Apparat erzielt, so dass darnach in jenem Versuch in den letzten 145 Minuten nur noch sehr Wenig durch das starke Elektrisiren geleistet wurde. In einigen besonders hierauf gerichteten Versuchen (mit Hülfe eines andern, dem in Fig. V abgebildeten ähnlichen, aber nur 67 CC. Wasser fassenden Apparats) beobachtete ich z. B. Folgendes:

Schlagweite.	Dauer.		Grösse der Contraction
7,5 Cm.	40 Min.	im Gan-	1,594 CC.
7,5 Cm.	40 Min.	zen	1,841 CC. (Zuwachs = 0,247 CC.)
5,5 Cm.	40 Min.	120 Min.	2,257 CC. (Zuwachs = 0,416 CC.)

In den ersten 40 Minuten Elektrisiren mit 7,5 Cm. Schlagweite wurde also über 6,4 Mal mehr geleistet, als in den folgenden 40 Minuten.

Sehr bemerkenswerth ist aber ferner, was ich gleichfalls in vielen Fällen beobachtet habe, dass das eine gewisse längere Zeit fortgesetzte Elektrisiren mit einer bedeutenden und anfangs sehr wirksamen Spannung weniger leistet, als wenn während derselben Zeit die zur Wirkung kommende Spannung allmählich abnimmt: ist einmal ein gewisser Gehalt an elektrisirtem Sauerstoff erzeugt, so wird eine weitere Steigerung eher durch Elektrisiren mit geringerer Spannung erzielt, als durch fortgesetzte Einwirkung einer höhern Spannung. Dies tritt z. B. sehr deutlich auch in dem letzten Versuch hervor, in welchem während des dritten Zeitraums von 40 Minuten mit einer Schlagweite von nur 5,5 Cm. ein viel grösserer Zuwachs bewirkt wurde, als im zweiten gleich langen Zeitraum mit der Schlagweite von 7,5 Cm. Ferner zeigt sich diese Thatsache in dem Versuch 36 der Tabelle F; in diesem Versuch wurde eine grössere Contraction bewirkt, als in allen übrigen Versuchen jener Tabelle, und zwar wesentlich dadurch, dass die Schlagweite von 5,3 Cm. im Laufe der allerdings grossen Versuchsdauer allmählich bis auf 2 Cm. abnahm. Es kann sogar durch Elektrisiren mit einem höhern Spannungswerth eine vorher erzeugte Contractionsgrösse wieder vermindert, elektrisirter Sauerstoff also wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt werden, um so leichter, je mehr, je dichter vorher elektrisirter Sauerstoff erzeugt wurde, wie das vom Elektrisiren mit Funken zwischen Spitzen übrigens auch schon bekannt ist.

Offenbar beruhet es auf denselben Ursachen, die die eben genannten Thatsachen bedingen, dass man durch noch so lange fortgesetztes Elektrisiren eines bestimmten Sauerstoffvolums es niemals über ein gewisses Maximum der Contraction hinaus bringt, nie über ein gewisses Maximum des Procentgehalts an elektrisirtem Sauerstoff. Andrews und Tait erhielten als Maximum eine Contraction um $1/12$ des ursprünglichen Sauerstoffvolums, und dies scheint in der That die überhaupt erreichbare Grenze zu sein, denn das Maximum, welches ich erreichte in einem zugeschmolzenen Apparat betrug nur wenig mehr, nämlich 8,61% oder $1/11{,}6$; ich erreichte dies Maximum dadurch, dass ich mit hohen Spannungswerthen zu elektrisiren begann und, wenn diese keine weitere Steigerung der Contraction bewirkten, zu niederen und niederen Spannungs-

werthen überging, bis zuletzt die Wirkung auch der geringsten Spannung = Null war[1]).

Auf der sehr raschen Abnahme der Wirkung des Elektrisirens auf den stagnirenden Sauerstoff im Laufe der Zeit beruhet es, dass man in der gleichen Zeit so bedeutend viel mehr Ozon erhält, wenn der Sauerstoff im Strom elektrisirt wird, eine Differenz, die natürlich um so grösser wird, von je längerer Dauer der zum Vergleich benutzte Versuch mit stagnirendem Sauerstoff ist. Nach der Tabelle F wurden z. B. durch Elektrisiren mit 6,9 und 7 Cm. 2 Stunden lang (Versuch 31 und 35) 0,0085 und 0,0090 Grms. Ozon erzeugt, nach der Tabelle A würden in der gleichen Zeit durch die gleiche Spannung (in ähnlichem Apparat) in strömendem Sauerstoff 0,078 Grms. Ozon erzeugt worden sein, also über 8 Mal so viel. In dem oben erörterten (in den Tabellen nicht aufgeführten) 43. Versuch wurde durch 15 Minuten langes Elektrisiren von stagnirendem Sauerstoff mit 7. Cm. Schlagweite 0,00247 Grms Ozon erzeugt; im strömenden Sauerstoff wurden unter sonst gleichen Umständen in der gleichen Zeit nach Tabelle A 0,0098 Grms. Ozon erzeugt, also nur 4 Mal so viel.

1) Es ist bekannt, dass wenn man ein bestimmtes Sauerstoffvolum anhaltend elektrisirt und dafür sorgt, dass das erzeugte Ozon durch Jodkalium absorbirt wird, beinahe — bis auf einen kleinen Rest — das ganze Gasvolum zum Verschwinden gebracht werden kann. Diese Thatsache könnte auf den ersten Blick unvereinbar erscheinen mit dem Schluss, dass durch das Elektrisiren Ozon und Antozon entsteht, die, wenn auch vielleicht das Jodkalium nicht ausschliesslich nur das Ozon, sondern auch einen Theil des Antozons absorbirt, doch jedenfalls in ungleichem Masse absorbirt werden, so dass Antozon übrig bleibt. Die Erklärung ergiebt sich leicht aus Dem, was ich über das Verhalten des feuchten Antozons schon früher und auch im Vorstehendem mitgetheilt habe: bei Gegenwart von Wasser, wie unter den gedachten Umständen, ist der Antozonzustand des Sauerstoffs nicht haltbar, es findet das von mir sog. Abklingen statt, d. h. eine gewisse Quantität Sauerstoff, welche, von Ozon getrennt, die Anziehung zum Wasserdampf zur Nebelbildung besitzt, verliert feucht im Laufe einiger Zeit diese Eigenschaft vollständig wieder, ohne dass irgend eine andere künstliche Einwirkung stattzufinden braucht, und nach diesem Abklingen hat man wieder gewöhnlichen Sauerstoff, der also von Neuem polarisirbar ist.

Dass somit auch die Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff durch die Elektrisirungsröhre geführt wird, innerhalb gewisser Grenzen und namentlich in einer in der Mitte erweiterten Elektrisirungsröhre von Einfluss ist auf die Quantität des zum Vorschein kommenden Ozons, wie oben schon erörtert wurde, versteht sich nach Vorstehendem von selbst

Da eine durch Elektrisiren stagnirenden Sauerstoffs erzeugte Contractionsgrösse bei Abhaltung schädlicher Momente (hohe Temperatur, Feuchtigkeit, Einwirkung von Quecksilber u. A.) lange Zeit unverändert sich halten kann, und da unter allen Umständen immer noch sehr viel gewöhnlicher, also der Elektrisirung zugänglicher Sauerstoff vorhanden ist, so muss man aus den vorstehend mitgetheilten Wahrnehmungen schliessen, dass mit der Ozon- und Antozon-erzeugenden Wirkung der Elektricität auf den Sauerstoff selbst zugleich ein Moment eingeführt wird, welches den elektrisirten Zustand des Sauerstoffs wieder aufhebt, welches Ozon und Antozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt, welches zerstörende Moment, wie ich es kurz nennen will, in seiner Wirksamkeit wächst mit der Dichtigkeit, dem Procentgehalt an elektrisirtem Sauerstoff und, für einen gegebenen Elektrisirungsapparat, mit der Grösse des zum Elektrisiren angewendeten Spannungswerthes, so dass bei einer gewissen Dichtigkeit des elektrisirten Sauerstoffs (Ozon und Antozon) durch fernere Wirkung der Elektricität in der gleichen Zeit ebenso viel wieder zerstört wird an Ozon und Antozon, wie erzeugt wird, und bei Einwirkung höherer Spannungswerthe sogar mehr zerstört, als erzeugt werden kann.

Es fragt sich nun, worin das Ozon- und Antozon-erzeugende, und worin das diese Sauerstoffzustände wieder aufhebende Moment besteht, wenn auf den Drähten des von Babo'schen Elektrisirungsapparats sich die Inductionsspannungen verbreiten. Ein und dasselbe Moment, ein und derselbe Vorgang kann unmöglich die beiden entgegengesetzten Wirkungen haben. In der That sind an dem mit der Inductionsspirale in Verbindung gesetzten Apparat zwei Momente zu unterscheiden, nämlich erstens die Spannung der Elektricität, auf deren Conservirung die Construction des Apparats es abgesehen hat, und zweitens die vermöge

dieser Construction verzögerten und abgeschwächten Entladungen, die Bewegung der Elektricität von dem einen Drahtbündel zum andern. Welches von diesen beiden Momenten den elektrisirten Sauerstoff, das Ozon und Antozon, erzeugt, kann keinen Augenblick zweifelhaft sein; denn, da Alles, was die Entladungen, die Bewegung der Elektricität durch den umgebenden Sauerstoff befördert ohne zugleich auch die Conservirung der Spannung zu begünstigen, die Wirkung zur Ozonerzeugung schwächt resp. aufhebt, da nur dann Ozon und Antozon erzeugt wird, wenn Entladung unter Spannung erfolgt, und um so mehr, unter je höherer Spannung die möglichst schwachen, verzögerten Entladungen zu Stande kommen, so kann es nicht die Bewegung der Elektricität durch den Sauerstoff, die Entladung, sondern nur die Spannung sein, welche den Sauerstoff elektrisirt, d. h. ihn in Ozon und Antozon verwandelt. Ich habe dies schon in meinen früheren Untersuchungen nachzuweisen gesucht und glaube, dass Alles was in Bezug auf diese Frage in den hier mitgetheilten Untersuchungen enthalten ist, diesen Satz vollends beweist. Schon früher habe ich deshalb auch weiter geschlossen, dass die Erzeugung des Ozons und Antozons eine elektrische Vertheilungswirkung ist.

Ist es die elektrische Spannung, die Ozon und Antozon erzeugt, so ist es selbstverständlich die Bewegung der Elektricität, die Entladung, so fern sie ja eben Spannung und Spannungswirkungen wieder aufhebt, welche Ozon und Antozon wieder zerstört, d. h. wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Da vermöge oder so fern die Elektricität sich bewegt, sofern Spannungen zur Ausgleichung kommen, aber nicht so fern die Elektricität gespannt ist, Wärme erzeugt wird, durch Erwärmung aber der elektrisirte Sauerstoff wieder in gewöhnlichen verwandelt wird, und zwar nicht etwa nur bei einer bestimmten hohen Temperatur, bei welcher die Zerstörung rasch erfolgt, sondern wie Andrews hervorhob, schon bei 100° und auch bei noch niederer Temperatur, so führt auch diese Ueberlegung zu obigem Schluss.

Es muss nach Vorstehendem für jeden Elektrisirungsapparat eine von der Grösse der Widerstände, die er darbietet und von der Ausdeh-

nung der Oberflächen, auf welchen die Elektricitäten sich ausbreiten können, abhängige Grenze geben, bis zu welcher die Inductionswirkung mit Vortheil zur Erzeugung von Ozon und Antozon gesteigert werden kann und über welche hinaus mit der Steigerung der Inductionswirkung keine Steigerung der Ozon- und Antozonerzeugung, sondern eine Abnahme verbunden ist, wenn nicht zugleich der Apparat zertrümmert wird und bei den nun ohne merkliche Spannung, ohne Verzögerung erfolgenden Entladungen gar kein Ozon und Antozon mehr erzeugt wird: die oben bezüglich der Abhängigkeit der erzeugten Ozonmenge von der in Anwendung gekommenen Schlagweite mitgetheilten Versuche haben ergeben, dass es sich in der That so verhält.

Wenn die Einwirkung der Elektricität in einem Elektrisirungsapparat auf stagnirenden Sauerstoff beginnt, so ist anfänglich die Zahl der Angriffspunkte für die Ozon- und Antozon-erzeugende Wirkung der Spannung ein Maximum, und die Zahl dieser Angriffspunkte nimmt ab wie der Procentgehalt an Ozon und Antozon steigt; dagegen ist die Zahl der Angriffspunkte für die Ozon und Antozon zerstörende Wirkung der Entladungen anfänglich = Null, und ihre Zahl steigt, wie der Procentgehalt an Ozon und Antozon zunimmt. Daher wird die Ozon-erzeugende Wirkung mit der Zeit abnehmen, die Ozon-zerstörende Wirkung mit der Zeit zunehmen, und es muss eine gewisse Dichtigkeit geben, mit welcher das Ozon und Antozon im übrigen Sauerstoff angesammelt ist, bei welcher sich die beiden entgegengesetzten Wirkungen das Gleichgewicht halten, d. h. bei welcher fortgesetztes Elektrisiren keine weitere Steigerung des Ozongehalts bewirkt, wie es in der That der Fall ist. Bei welcher Dichtigkeit aber des Ozons und Antozons in dem stagnirenden Sauerstoff dieses Gleichgewicht eintritt, lässt sich nur der Erfahrung entnehmen; denn es wird dies davon abhängen, wie gross bei gleicher Zahl der Angriffspunkte für die Ozon-erzeugende Wirkung der elektrischen Spannung einerseits, und für die entgegengesetzte Wirkung der Entladung anderseits die specifische Intensität jeder dieser beiden Wirkungen ist.

Nach der oben erwähnten Erfahrung von Andrews und meiner

eigenen scheint derjenige Procentgehalt von Ozon und Antozon, welcher einer Contraction von zwischen $^1/_{11}$ und $^1/_{12}$ des Sauerstoffvolums entspricht, dasjenige Maximum zu sein, nach dessen Erreichung keinerlei Art von Elektrisirung mehr eine weitere Steigerung bewirkt. Daraus würde folgen, dass die specifische Intensität der Ozon-zerstörenden Wirkung diejenige der Ozon-erzeugenden Wirkung bedeutend übertrifft, und daraus ferner, dass derjenige Procentgehalt von Ozon und Antozon, bei welchem das Elektrisiren mit relativ höheren Spannungswerthen beginnt nutzlos zu werden, tiefer liegt, als derjenige, bei welchem das Elektrisiren mit schwachen Spannungen beginnt nutzlos zu werden: es ist in der That so, denn, wie oben mitgetheilt wurde, kann man das durch keinerlei Art von Elektrisiren zu erhöhende Maximum der Contraction nur erreichen, wenn man zuletzt mit schwachen Spannungen elektrisirt, höhere Spannungswerthe, die anfänglich viel leisten, werden bei steigendem Procentgehalt von Ozon und Antozon früher wirkungs- resp. nutzlos, als geringere Spannungswerthe.

Eine durch Elektrisiren von, wie bisher stets vorausgesetzt, trocknem ganz von Glas eingeschlossenen Sauerstoff erzeugte Contraction hält sich bei niederer Temperatur lange Zeit unverändert, zeigt wenigstens im Laufe von mehren Tagen noch keine merkliche Abnahme. Ganz anders ist es wenn der elektrisirte Sauerstoff feucht ist, wie folgender Versuch ergiebt. Der in Fig. V abgebildete Apparat wurde mit feuchtem Sauerstoff gefüllt, so dass der Raum für 19^0 C. mit Wasserdampf gesättigt war, ohne dass flüssiges Wasser zugegen war. Die Umstände waren von der Art, dass die Temperatur von 19^0 mit Schwankungen im Laufe des Tages längere Zeit unverändert blieb, so dass zu den Zeiten der Volummessungen stets wieder Sättigung oder wenigstens sehr nahezu Sättigung herrschte. Es wurde 78 Minuten lang mit 7,5 Cm. Schlagweite elektrisirt, was für den trocken berechneten Sauerstoff die ausserordentlich geringe Contraction von nur 1,332 CC. = 1,58$^0/_0$ bewirkte. Schon nach 3$^1/_2$ Stunden war diese Contraction auf 1,16 CC. gesunken; nach weitern 3$^1/_2$ Stunden auf 1,043 CC.; am andern Morgen nach ferneren 14 Stunden betrug die Contraction noch 0,793 CC., also weniger als die Hälfte der ursprünglichen, und im Laufe der nächsten zwei Tage

verschwand sie gänzlich, beim Austreiben des Inhalts war kein Ozon mehr nachweisbar. Der Versuch lehrt zweierlei, erstens, dass im feuchten Sauerstoff viel weniger elektrisirter Sauerstoff erzeugt wird, als unter gleichen Umständen im trocknen Sauerstoff, und zweitens, dass der elektrisirte Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserdampf sich sehr rasch wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt.

Was das Erstere betrifft, so kann nämlich die geringe Contraction, wie sie gleich nach dem Elektrisiren beobachtet wurde, nicht allein auf die zweite, nicht zweifelhafte Wirkung des Wasserdampfs zurückgeführt werden, weil die Differenz gegenüber dem Resultat bei trocknem Sauerstoff zu gross dafür ist. Es betrug nämlich die Contraction, als trockner Sauerstoff in demselben Apparat 80 Minuten lang mit 7,5 Cm. Schlagweite elektrisirt worden war, 2,64 CC. = 3,05%, und gegenüber diesem Werth ist der obige zu gering, als dass die Differenz nur durch dieselbe Abnahme hätte bedingt sein können, welche *nach* dem Elektrisiren die Contraction im feuchten Sauerstoff allmählich verkleinerte. Es ist dies ganz in Uebereinstimmung mit dem oben Erörterten: durch den Wasserdampf war der Widerstand in der Elektrisirungsröhre vermindert, die Entladungen weniger gehemmt, somit kam thatsächlich viel geringere Spannung als solche zur Wirkung auf den Sauerstoff gegenüber dem Falle mit trocknem Sauerstoff. Die viel stärkere Bewegung der Elektricität in dem feuchten Sauerstoff machte sich auch sehr bemerklich dadurch, dass die einzelnen feinen Glasröhren der Bündel in ungewöhnlich starke zitternde Bewegungen unter viel stärkerm Geräusch als sonst versetzt wurden, Bewegungen, die sogar das einige der Glasröhrchen berührende Thermometer bedeutend um seine Axe dreheten, was niemals im Geringsten stattgefunden hatte, wenn trockner Sauerstoff elektrisirt wurde.

Wenn ich soeben die Wirkung des Wasserdampfs *während* des Elektrisirens von der Wirkung desselben *nach* dem Elektrisiren auf das vorhandene Ozon und Antozon unterschieden habe, so ist damit selbstverständlich nicht gemeint, dass letztere nicht auch schon stattfände während des Elektrisirens, und ich will auch nicht ausgesprochen haben,

dass ich beide Wirkungen für ihrem Wesen nach verschieden hielte, vielmehr ist meine Meinung die, dass der Wasserdampf die Ausgleichung der zwei entgegengesetzten Sauerstoffzustände Ozon und Antozon vermittelt, so wie er die Ausgleichung differenter elektrischer Spannungen, die Entladung elektrisirter Körper vermittelt.

Die oben schon berührte Wirkung des Quecksilbers zur Zerstörung des elektrisirten Sauerstoffs zeigte sich sehr deutlich in einem Versuch, in welchem ein dem in Fig. V abgebildeten Apparat ähnlicher benutzt wurde, das Quecksilber-Manometer aber nicht durch einen Glashahn abgesperrt werden konnte. Es stand also der trockne elektrisirte Sauerstoff in Berührung mit einer ungefähr 20 □Mm. betragenden Quecksilberoberfläche. Dieselbe überzog sich nach dem Elektrisiren des Sauerstoffs mit jener Haut, was aber die Ablesung des Standes nicht in dem Masse störte, um nicht beobachten zu können, wie im Laufe von 12 Stunden die anfänglich erzeugte Contraction merklich abgenommen hatte, was sich bei mehre Tage fortgesetzter Beobachtung regelmässig wiederholte Da diese Abnahme der Contraction im Laufe von 24 Stunden bis zu $1/8$ betrug, und doch, nachdem die kleine Quecksilberfläche ein Mal mit der allmählich schwarz werdenden Haut bedeckt war, das Quecksilber sich nicht weiter veränderte, so konnte das Verschwinden des elektrisirten Sauerstoffs wenigstens nicht allein auf Oxydation des Quecksilbers zu Oxydul beruhen und es scheint daher, wie oben schon bemerkt, das Quecksilber resp. der schwarze pulvrige Körper, in welchen es an der Oberfläche verwandelt wird, ähnlich dem Pulver von Platin in besonderer Weise zerstörend, den elektrisirten Zustand des Sauerstoffs aufhebend zu wirken.

Indem ich hiermit diese Mittheilungen für dies Mal schliesse, bemerke ich, dass ich mit weiteren Untersuchungen über den Gegenstand, theils vorstehend schon berührte, theils neue Fragen betreffend, beschäftigt bin und seiner Zeit diese Mittheilungen fortzusetzen gedenke.
